# SUBSTITUENTENVERTEILUNG AN CELLULOSEXANTHOGENATEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades im Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Universität Hamburg

vorgelegt von

### Axel Rußler

aus Fürth

Wien 2005

Genehmigt vom Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften an der Universität Hamburg auf Antrag von Herrn Professor Dr. R. PATT Weiterer Gutachter der Dissertation: Herr Professor Dr. P. KOSMA Tag der Disputation: 15. Juni 2006

Hamburg, den 01. Juni 2006



Professor Dr. Reinhard Lieberei Leiter des Departments Biologie

# Dissertationsgutachter

#### Herr Prof. Dr. Rudolf Patt

Universität Hamburg Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes Leuschnerstr. 91 21031 Hamburg

### Herr Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Paul Kosma

Universität für Bodenkultur Wien Department für Chemie Muthgasse 18 1190 Wien Die vorliegende Arbeit entstand als externe Dissertation der Universität Hamburg am Department für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien im Zeitraum von Dezember 2002 bis März 2006.

# DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.Prof. Dr. Paul Kosma für die Möglichkeit zur Arbeit im Christian-Doppler-Labor für Zellstoffreaktivität, die Betreuung der Arbeit und die zahlreichen Möglichkeiten zur Teilnahme an wissenschaftlichem Austausch.

Herrn Prof. Dr. Rudolf Patt danke ich sehr herzlich für die Anleitung dieser Arbeit, die fachliche Diskussion und die motivierenden Gespräche.

Frau Ao.Univ.Prof. Dr. Antje Potthast und Herrn Univ.Prof. Dr. Thomas Rosenau gilt mein besonderer Dank für die Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, Herrn Ass.Prof. Dr. Andreas Hofinger für die Aufnahme der NMR-Spektren und die nette Zusammenarbeit.

Herrn Univ.Doz. Dr. Herbert Sixta danke ich für sein Interesse an der Arbeit und die fachliche Diskussion und Herrn Dipl.-Ing. Roland Möslinger für die Organisation und Durchführung von Messungen bei der Lenzing AG.

Der Lenzing AG, den Österreichischen Bundesforsten und der Christian-Doppler-Forschungsgesellschaft danke ich für die Finanzierung dieses Projektes.

Herrn Dr. habil. Bodo Saake und Herrn Dr. Jürgen Puls danke ich sehr herzlich für die fachliche Diskussion und die großartige Betreuung während meines Forschungs-aufenthalts in Hamburg.

Herrn Andreas Pitschmann, Herrn Ing. Peter Schmidt, Herrn Ing. Gerald Ebner und Herrn Dipl.-Ing. Sascha Lebioda danke ich für die Durchführung von Experimenten und Messungen.

Herrn Dr. Thomas Lange danke ich für die Einweisung in das Projekt und die gute Zusammenarbeit. Allen Kollegen der Organischen Chemie und des Christian-Doppler-Labors für Zellstoffreaktivität danke ich recht herzlich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft.

Für die ständige Unterstützung und Motivation danke ich Sabine und meiner Familie ganz herzlich.

meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil – Einleitung 1				
1	Cellulo	se und Zellstoff	1	
1.1	Herste	llung	2	
	1.1.1	Kochung	3	
	1.1.2	Bleiche	5	
1.2	Eigens	chaften	5	
	1.2.1	Übermolekulare Struktur und Morphologie	5	
	1.2.2	Reaktivität	8	
2	Viskos	e	10	
2.1	Bedeut	ung und Historie	11	
2.2	Herste	llung	13	
	2.2.1	Alkalisierung und Vorreife	14	
	2.2.2	Xanthogenierung	16	
	2.2.3	Lösen	18	
	2.2.4	Nachreife	18	
	2.2.5	Spinnen	20	
	2.2.6	Nachbehandlung	22	
2.3	Veränd	lerungen während Herstellung und Nachreife	24	
3	Analyti	sche Charakterisierung von Cellulosederivaten und Viskosen	27	
3.1 Strukturebenen der Substitution			28	
3.2 Methoden der analytischen Charakterisierung		den der analytischen Charakterisierung	29	
	3.2.1	Die wichtigsten Routinemethoden der Viskosecharakterisierung	30	
	3.2.2	Spezielle Methoden der Viskosecharakterisierung	31	
	3.2.3	Chemische Methoden der Charakterisierung von Cellulosederivaten	32	
3.3	Zusam	menhänge Struktur - Eigenschaft	33	
Aufg	Aufgabenstellung			
Spezieller Teil - Ergebnisse und Diskussion36				
4	Viskos	estabilisierung	36	
5	Größer	nausschlusschromatographische Untersuchungen	39	

	5.1	GPC-System		39
	5.2	Einfluss der Substitution auf die Trennung		41
	5.3	Löseve	rhalten	42
	5.4	Brechu	ngsindexinkrement	44
	5.5	Substit	utionsgrad über Molmasseverteilung	45
	5.6	Enzym	abbau	54
		5.6.1	Vorbereitende Arbeiten	55
		5.6.2	Eichung des Sumner-Tests	55
		5.6.3	Bestimmung der Enzymaktivität und Enzymreinigung	56
		5.6.4	Enzymaktivität an stabilisierten Proben von Viskose 1	57
		5.6.5	Hauptversuche zum Enzymabbau stabilisierter Viskosen	59
		5.6.5.1	Enzymbehandlung mit Novozym 613 an stabilisierter Viskose 1 für	
			1 bis 6 Stunden	59
		5.6.5.2	Enzymbehandlung mit Novozym 613 an stabilisierter Viskose 1	
			und 2 für 24 bis 72 Stunden	62
	5.7	FT-IR	Spektren der stabilisierten Viskosen	72
	5.8	Zusam	menfassung zum enzymatischen Abbau	77
	5.9	Ultrasc	hallabbau	78
6		Methyl	ierung	84
	6.1	Indirek	te Methylierung	85
		6.1.1	Zweitsubstitution - Carbanilierung	86
		6.1.2	Abspaltung der Erstsubstituenten	90
		6.1.2.1	Versuche zur Entfernung der Quecksilberionen	94
		6.1.2.2	Abspaltung der Monothiocarbonatgruppe	97
		6.1.2.3	Weitere Versuche zur Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgru	ppe99
		6.1.3	Methylierung der freien Hydroxylgruppen	102
		6.1.4	Decarbanilierung des methylierten Moleküls	103
	6.2	Direkte	e Methylierung	104
		6.2.1	Methylierungsreaktionen mit Methyliodid	105
		6.2.2	Methylierungsreaktionen mit Methyltrifluormethansulfonat	
			(Methyltriflat)	106
		6.2.3	Methylierungsreaktionen mit Dimethylsulfat	107
		6.2.4	Methylierungsreaktionen mit anderen Reagenzien und am Polymer	108
		6.2.5	Methylierungsreaktion mit Trimethylsilyldiazomethan	109

Experimenteller Teil – Material und Methoden 118				118
7	Allgemeines			118
8 N		Modellreaktionen		120
8.	1	Xantho	ogenierung und Stabilisierung	120
8.2	2	Carban	ilierung	121
8.	3	Umwar	ndlung von Dithiocarbonat in Monothiocarbonat	123
8.4	4	Abspal	tung des Monothiocarbonats	124
8.	5	Methyl	ierung	125
8.0	5	Decarb	panilierung	126
9		Viskos	ederivatisierung	126
9.	1	Stabilis	ierung mit Allylbromid zu 8	126
9.2	2	Stabilis	ierung mit N-Methyl-N-phenyl-2-iodacetamid zu 7	127
9.3	3	Nachre	rife von Viskosen	128
10		Methyl	ierungsreaktionen an stabilisierten Viskosen	128
10	).1	Indirek	te Methylierung	128
	1	0.1.1	Carbanilierung der freien OH-Gruppen zu 11 und 12	128
	1	0.1.2	Umwandlung in Monothiocarbonate 15 und 16	129
	1	0.1.3	Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppe zu 18	129
	1	0.1.4	Methylierung zu 20	130
	1	0.1.5	Decarbanilierung 22	131
10.2 Direkte Methylierung		e Methylierung	131	
	1	0.2.1	Allgemeine Versuche zur direkten Methylierung	132
	1	0.2.2	Versuche zur direkten Methylierung mit Trimethylsilyldiazomethan	132
11		Gaschr	omatographische Untersuchungen	135
11	.1	Proben	worbereitung für GC-Untersuchungen	135
	1	1.1.1	Hydrolysen	135
		11.1.1.1	1 H2SO4-Hydrolyse	135
		11.1.1.2	2 TFA-Hydrolyse	135
	1	1.1.2	Reduktion	136
	1	1.1.3	Acetylierungen	136
11	.2	Herstel	llung der Substanzstandards	136
11.3 Untersuchungsbedingungen			uchungsbedingungen	138
12		Enzym	abbau	138
12	2.1	Vorber	eitende Untersuchungen und Eichung	138

12.1.1	Enzymreinigung	138
12.1.2	Aktivitätsprüfung, Sumner-Test	139
12.2 Inkub	ationsbedingungen	141
13 Ultras	challabbau	141
Zusammenfassung und Ausblick		143
Summary and outlook		147
Abkürzungsv	erzeichnis	151
Abbildungsve	erzeichnis	154
Veröffentlich	ungen	162
Literaturverze	eichnis	163

# **ALLGEMEINER TEIL - EINLEITUNG**

# 1 Cellulose und Zellstoff

Cellulose (lat.: *cellula* = kleine Zelle) stellt das häufigste und bedeutendste Biopolymer dar. Die jährliche Produktion über Photosynthese weltweit wird auf bis zu 1,5 Billionen Tonnen geschätzt. Etwa ein Drittel allen pflanzlichen Materials ist Cellulose, die jedoch zumeist in Cellulosekompositen auftritt.

Als Hauptzellwandkomponente kommt sie in allen Pflanzengruppen vor; im Tierreich ist sie lediglich bei den Tunikaten (Manteltiere) nachgewiesen. Die erste Cellulose-Biosynthese ist in Cyanobakterien bereits für eine Zeit vor 3,5 Milliarden Jahren nachgewiesen. <sup>[1]</sup>

Als Rohstoff hat sie vielfältigste und große Bedeutung, z. B. als Bestandteil von Holz (Gehalt Laubholz ca. 43-47 %, Nadelholz ca. 40-44 %). Als technisch reines Produkt wird sie in Form von Zellstoff und Baumwolle (Gehalt ca. 95 %) vor allem in der Papier- und Textilindustrie eingesetzt. Die Herstellung von Derivaten (Estern und Ethern der Cellulose) bedarf hingegen besserer Qualitäten, so genannter Chemiezellstoffe (dissolving pulps) und stellt gegenüber den anderen Anwendungen einen kleineren Anteil dar. Tabelle 1 informiert über die Produktion einiger Celluloseprodukte in Deutschland, Österreich und weltweit.<sup>[2-6]</sup>

Produktion 2004 (in Mio t)	Welt	Deutschland	Österreich
Holzfasermenge	173,78	2,24	1,93
Gesamtfasermenge	339,18	15,46	3,04
Holzstoff	36,13	1,40	0,43
Halbzellstoff	8,56	0	0
Zellstoff	126,15	0,85	1,27
andere Faserzellstoffe	19,04	0	0
Recyclingpapier	149,31	13,22	1,34
Chemiezellstoff	2,95	0	0,24
Sulfitzellstoff ungebleicht	1,06	0	0
Sulfatzellstoff ungebleicht	34,05	0	0,50
Sulfitzellstoff gebleicht	3,94	0,54	0,45
Sulfatzellstoff gebleicht	87,05	0,31	0,33

Tabelle 1Produktion von Zellstoffen 2004 nach FAOSTAT 2004.

Die Cellulose, 1838 von Anselme Payen <sup>[7]</sup> entdeckt, stellt ein unverzweigtes, geradliniges, Homopolysaccharid aus Anhydroglucoseeinheiten (AGU) dar. Die Monomereinheiten sind  $(1\rightarrow 4)$ - $\beta$ -D-glycosidisch verbunden und deshalb zueinander jeweils um 180° gedreht. Somit ergibt sich formal als kleinste Wiederholeinheit die Cellobiose (4-O- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-Dglucopyranose, siehe Abbildung 1). Durch den Aufbau aus Anhydroglucopyranoseeinheiten besitzt jede Cellulosekette zwei sich chemisch unterscheidende Enden. Das C1-Ende wirkt aufgrund seines Charakters als Halbacetal reduzierend, während das C4-Ende nur eine weitere alkoholische OH-Gruppe aufweist.



Abbildung 1 Cellulosekette und Cellobiose-Untereinheit.

Cellulose aus natürlichen Quellen ist stets ein polydisperses System, das heißt es besteht immer aus Ketten unterschiedlicher Länge bzw. aus Fraktionen unterschiedlichen Polymerisationsgrades. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) kann dabei abhängig von der Herkunft und der Herstellungsgeschichte von wenigen hundert AGU bis ca. 15000 AGU schwanken, was etwa einem Molekulargewicht von 50000 bis zu 2,5 Mio g/mol entspricht, bei Regeneratcellulose finden sich Werte von ca. 250 bis 800 AGU. Die charakteristischen polymeren Eigenschaften der Cellulose mit der Bildung von kristallinen und amorphen Bereichen prägen sich bereits ab 20 bis 30 Monomereinheiten aus. <sup>[2-6, 8, 9]</sup>

### 1.1 Herstellung

Cellulose kommt in fast reiner Form nur begrenzt in der Natur vor. Beispiele hierfür sind die Samenhaare der Baumwolle (*Gossypium sp.*) oder des Kapokbaumes (*Ceiba pentandra*), die durch einfache Extraktion zu reinigen sind.

Eine weitaus größere Rohstoffbasis bietet Holz und andere Lignocellulosen in denen die Cellulose als Kompositmaterial mit anderen Polymeren und niedermolekularen Verbindungen vergesellschaftet ist. Holz enthält je nach Herkunft neben ca. 30 - 50 % Cellulose noch ca. 20 - 40 % Hemicellulosen, ca. 20 - 30 % Lignin sowie geringe Mengen an Extraktstoffen.<sup>[10, 11]</sup>

Um reine Cellulose zu erhalten muss ein Holzaufschluss, die so genannte Kochung, sowie eine Bleiche durchgeführt werden, um die anderen Holzbestandteile in Lösung zu bringen und aus der Cellulosematrix zu entfernen.

Die Hemicellulosen, Heteropolysaccharide mit geringen Polymerisationsgraden bis ca. 200, werden bei Kochung und Bleiche nur geringfügig verändert. Ihre Entfernung erfolgt vor allem durch alkalische Extraktion.

Im Lignin sind Phenylpropaneinheiten über C-O-C (Ether) und C-C Bindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, welches mit den Polysacchariden des Holzes kovalent verbunden ist (lignin-carbohydrate-complex, LCC). Um Lignin in Lösung zu bringen müssen Bindungen gelöst werden bzw. die Löslichkeit des Lignins durch Einbringen hydrophiler Gruppen erhöht werden.

Die **Extraktstoffe** bilden eine sehr uneinheitliche Gruppe aus Terpenoiden, Steroiden, Fetten, Wachsen, phenolischen Komponenten und anorganischen Verbindungen. Je nach Kochprozess werden diese Bestandteile verändert oder mit der Ablauge extrahiert. <sup>[3, 4, 9, 12]</sup>

Reaktivität, Zusammensetzung, Molmassenverteilung, aber auch in die Cellulose eingefügte Gruppen, wie Carbonyl- und Carboxylgruppen werden neben der Rohstoffbasis maßgeblich von Zellstoffherstellungs- und dem Bleichverfahren bestimmt. Vor allem an Chemiezellstoffe werden in dieser Hinsicht besonders hohe Ansprüche gestellt. Insbesondere sollen sie einen hohen Gehalt an reiner Cellulose ( $\alpha$ -Cellulose, in konzentriertem Alkali unlöslicher Anteil, <sup>[3, 13]</sup>) und ausreichende Reaktivität für nachfolgende Derivatisierungsschritte verbinden.

#### 1.1.1 Kochung

Eine Vielzahl von Zellstoffkochungsverfahren und -varianten ist entwickelt worden. Für die Herstellung von hochreinem Chemiezellstoff wie sie für die Produktion von Viskose erforderlich ist, entfallen derzeit jedoch 85-88 % <sup>[12]</sup> auf nur zwei Verfahren. Das Vorhydrolyse-Kraftverfahren, auch Vorhydrolyse-Sulfatverfahren genannt und das saure Sulfitverfahren, die durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen und Verfahrensabläufe zu äquivalenten Zellstoffqualitäten kommen.

Das **Kraftverfahren** stellt mit ca. 95 % <sup>[14]</sup> des produzierten Zellstoffs weltweit das wichtigste Zellstoffkochungsverfahren dar. Gegenüber dem Sulfitverfahren ist es schneller und effizienter und verfügt bei breiterer Rohstoffbasis über eine einfachere Chemikalienrückgewinnung. Beim Kraftverfahren werden durch die Verwendung von NaOH und Na<sub>2</sub>S als Aufschlusschemikalien bei einem pH-Wert von 13,8 bis 12 die Nukleophile OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> und S<sup>2-</sup> gebildet, die in der Lage sind sowohl  $\alpha$ -Aryletherbindungen, als auch  $\beta$ -Aryletherbindungen und C-C-Bindungen zu brechen und Methoxylgruppen abzuspalten. Da es im weiteren Verlauf der Kochung jedoch zur Kondensation von Ligninfragmenten kommt, ist eine vollständige Delignifizierung nicht möglich. Das verbleibende Restlignin ist schwerer bleichbar als beim Sulfitverfahren.

Während der Kraftkochung kommt es zur Repräzipitierung der Hemicellulosen auf die Faseroberfläche; der Gehalt an Hemicellulosen bleibt insgesamt hoch. Um dennoch α-cellulosereiche Zellstoffe herstellen zu können, muss beim Kraftverfahren eine vorherige Entfernung der Hemicellulosen durchgeführt werden. Diese Vorhydrolyse erfolgt entweder durch den Einsatz von Schwefelsäure oder durch Essigsäure, die mit einer Dampfbehandlung bei ca. 170 °C aus dem Holz durch Abspaltung von Acetylgruppen selbst freigesetzt wird. Während der Vorhydrolyse wird der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Hemicellulosen gesenkt und LCC-Bindungen zerstört, wodurch die Hemicellulosen extrahierbar werden. <sup>[3, 4, 12]</sup>

Im **Sulfitverfahren** werden Sulfite über den Einsatz von SO<sub>2</sub> und verschiedener Basen (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) als Aufschlussreagenzien verwendet. Je nach eingestelltem pH-Wert, der theoretisch über das gesamte Spektrum reichen kann, normalerweise jedoch im sauren Bereich liegt, werden verschiedene wirksame Agentien in unterschiedlichen Verhältnissen gebildet (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>).

Das Sulfitverfahren ist lediglich in der Lage  $\alpha$ -Aryletherbindungen zu lösen und kann somit das Lignin nur begrenzt in kleinere Bruchstücke zerteilen, andere Bindungen können nicht gelöst werden. Da jedoch zusätzlich eine hydrophilierende Sulfonierung am  $\alpha$ -C-Atom stattfindet, kann das Lignin schließlich in Lösung gebracht werden.

Die saueren Sulfitverfahren sind in der Lage, durch Hydrolyse der Hemicellulosen Zellstoffe mit sehr hohen  $\alpha$ -Cellulosegehalten zu erzeugen, allerdings vermindert sich dabei auch der DP der Cellulose. <sup>[3, 4, 12, 15]</sup>

#### 1.1.2 Bleiche

Die Bleiche von Chemiezellstoffen dient in erster Linie der Entfernung des im Zellstoff verbleibenden 1,5-6 % Restlignin<sup>[12]</sup> und ähnlichen Stoffen die nach der Kochung im Zellstoff zurückbleiben. Ligninerhaltende Bleichverfahren, die lediglich die Anhebung des Weißgrades durch Zerstörung konjugierter Doppelbindungssysteme der Chromophoren bewirken, werden in diesem Fall nur zu einer weiteren Steigerung des Weißgrades angewandt.

Delignifizierende Bleichsysteme spalten das Restlignin oxidativ und lösen es durch Einbringung hydrophiler Gruppen. Solche Bleichverfahren sind stets als Bleichsequenzen aufgebaut, wobei zwischen den eigentlichen Bleichstufen Extraktionsschritte (Alkaliextraktion) eingefügt sind.

Als Bleichchemikalien können Chlor, Chlordioxid, Hypochlorit, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon verwendet werden. Obwohl chlorhaltige Chemikalien, vor allem Chlordioxid, sehr effiziente und kohlenhydratschonende Bleichmittel darstellen, wird heute, zumindest in Europa, aus Umweltschutzgründen weitgehend darauf verzichtet und dafür sauerstoffbasierte Bleichverfahren verwendet. <sup>[3, 4, 12]</sup>

### 1.2 Eigenschaften

#### 1.2.1 Übermolekulare Struktur und Morphologie

Ihr Charakter als Polyalkohol ist für das hydrophile Verhalten der Cellulose ausschlaggebend und erlaubt es ihr intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Anhydroglucoseeinheiten von O3-H auf O5' und von O6 auf H-O2' sorgen für eine Versteifung der Kette. Die supermolekularen Strukturen der Cellulose werden vor allem durch die zusätzlich möglichen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O6-H und O3 ausgebildet und sorgen für ein mikrokristallines Gefüge aus hoch geordneten, so genannten kristallinen Bereichen und Bereichen niedrigerer Ordnung, so genannten amorphen Bereichen. <sup>[3, 6, 16]</sup> Für die Beschreibung der Struktur dieses Gefüges hat sich das Fransenfibrillarmodell als tauglich erwiesen (siehe Abbildung 3). <sup>[5, 17]</sup> Die weitere hierarchische Ordnung der supermolekularen Strukturen verläuft über Elementarfibrillen (1,5-3,5 nm, nach neueren Untersuchungen weniger einheitlich zwischen 3 und 20 nm), Mikrofibrillen (10-30 nm) und Mikrofibrillarbändern (mehrere 100 nm, siehe auch

die Darstellung der verschiedenen Strukturebenen von Holz und Cellulose in Abbildung 4). <sup>[5]</sup> Die Anteile von amorphen und kristallinen Bereichen sind stark von der Rohstoffherkunft und der Verarbeitungsgeschichte abhängig. So weisen Cotton Linters Kristallinitätsgrade  $\chi_c$  von ca. 56-63 %, Sulfit-Chemiezellstoff von ca. 50-56 % und Viskosefasern von ca. 27-40 % auf. <sup>[5, 12, 17-21]</sup> In der Baumwoll- wie in der Holzfaser bilden die Fibrillen weitere Strukturen aus. Sie sind in Zellwandschichten geordnet, die sich vor allem im Holz in ihrer chemischen Zusammensetzung, aber auch in ihrer Dimension unterscheiden. Man differenziert Mittellamelle (ML, bei Baumwolle Kutikula C), Primärwand (P), Sekundärwand 1 (S1) und 2 (S2, massereichste Zellwandschicht) und gegebenenfalls S3 und Tertiärwand. Die Anordnung und der Steigungswinkel der Fibrillen (Fibrillenwinkel) unterscheidet sich zwischen den verschiedenen Zellwandschichten erheblich und ist sowohl für die Zugänglichkeit, als auch vor allem für die mechanischen Eigenschaften der Fasern bedeutsam.<sup>[3, 6]</sup>



Abbildung 2 Wasserstoffbrückenbindungssystem in Cellulose I nach Marchessault und Liang<sup>[22]</sup>.

Die Cellulose kann verschiedene Kristallstrukturen bilden. Nativ kommt sie als Cellulose I vor, wobei diese weiter in die  $I_{\alpha}$ - und  $I_{\beta}$ -Form unterteilt werden kann. Durch den Einfluss von Alkalilaugen ausreichender Konzentration kann sie in die thermodynamisch stabilere Cellulose II-Modifikation überführt werden, die auch in allen Regeneratcellulosen vorliegt. Weitere Allomorphe sind durch Anwendung von erhöhten Temperaturen und spezielle Chemikalienbehandlungen zu erhalten (Cellulose III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub> und IV). <sup>[3, 4, 6, 16, 23]</sup>

Cellulose verfügt, je nach Herkunft und Verarbeitungsgeschichte, über ein mehr oder weniger großes Porensystem, welches über verschiedene Größenordnungen gestaffelt ist. Das Gesamtporenvolumen, die innere Oberfläche und die Verteilung der Poren und Kapillaren über die verschiedenen Größenordnungen hat großen Einfluss, sowohl auf einige physikalische Eigenschaften wie das Wasserrückhaltevermögen, als auch auf die Reaktivität und Zugänglichkeit des Zellstoffs bei heterogenen Reaktionen. <sup>[5, 12, 17]</sup>



Abbildung 3 Fransenfibrillarmodell der Cellulose.



Abbildung 4 Strukturebenen von Holz und Cellulose.

#### 1.2.2 Reaktivität

Die bereits erwähnten kristallinen Bereiche führen zu einer erschwerten Zugänglichkeit für Reagenzien und Enzyme, wodurch die Cellulose einerseits relativ inert, andererseits in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Die Reakionsfähigkeit ist neben den strukturellen Parametern der jeweiligen Cellulose stark vom eingesetzten Agens abhängig und lässt sich nicht allgemein für einen Zellstoff angeben. Die Reaktivität kann sich sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch auf den maximal erreichbaren durchschnittlichen Substitutionsgrad (degree of substitution, DS = mittlere Anzahl derivatisierter OH–Gruppen/AGU) beziehen. Eine Erhöhung der Reakionsfähigkeit ist für viele Reaktionen notwendig. Die Steigerung der Reaktivität, eine so genannte Aktivierung, erfolgt durch teilweise Zerstörung der kristallinen Strukturelemente. Dafür gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Wege, entweder durch chemische Interaktion, oder physikalisch durch Eintrag von Energie.

Zu den chemischen Methoden gehören die Quellung in geeigneten Reagenzien, z. B. Wasser, Ammoniak oder DMSO, die Bildung von Einschlussverbindungen mit hochsiedenden Flüssigkeiten, Modifizierung durch oberflächenaktive Stoffe, die Bildung von Intermediaten (transient addition compounds), Anderivatisierung und hydrolytische Kettenspaltung.<sup>[6, 24]</sup>

Die physikalischen Methoden bestehen aus der Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung, einer kontrollierten Wärmebehandlung, mechanischer Mahlung oder Ultraschallbehandlung.

Durch diese Behandlungen werden neben den gut zugänglichen und reaktiven amorphen Bereichen der Cellulose auch die teilweise komplett unzugänglichen kristallinen Bereiche erschlossen. Für Derivatisierungsreaktionen wie Veretherung und Veresterung, ist zumeist eine Vorquellung notwendig.

Der Grad der erzielbaren Quellung ist sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Zellstoff abhängig. Die Quellung kann dabei stufenlos in ein Lösen des Polymers übergehen. Ob ein Lösungsmittel quellend oder lösend wirkt ist neben den Eigenschaften des Lösungsmittels vor allem vom DP und der Struktur der Celluloseprobe abhängig. <sup>[5, 25]</sup>

Bei der Quellung kann zwischen inter- und intrafibrillarer bzw. inter- und intrakristalliner Quellung unterschieden werden. Interkristalliner Quellung gelingt es lediglich die amorphen Bereiche aufzuweiten. Intrakristalline Quellung, z. B. durch starke Basen und Säuren, sowie einigen Salzlösungen, ist hingegen auch in der Lage die Wasserstoffbrückenbindungen der hoch geordneten Bereiche zu lösen. Die Ionen bilden eine Hydrathülle aus und beanspruchen dadurch viel Platz, wodurch die Räume zwischen den Celluloseketten aufgeweitet werden. Ist die Quellung beschränkt, so stehen die Hydroxylgruppen mit dem Quellungsmittel in einem stöchiometrischen Verhältnis und die Bindungen werden nicht zur Gänze gelöst. Unbeschränkte Quellung, die schließlich in einer Lösung des Polymers enden kann, wird hingegen zumeist von sterisch anspruchsvollen Komplexen verursacht, die in der Lage sind, die Wasserstoffbrückenbindungen komplett zu lösen.

Als quellende Aktivierung hat das Mercerisieren, also die Behandlung mit Natronlauge, die zur Alkalicellulose als Intermediat führt, die größte Bedeutung. Beim Mercerisieren kommt es jedoch zwangsläufig zu einer gewissen Depolymerisation.<sup>[26]</sup>

Durch Bestrahlung mit Elektronen bzw. γ-Strahlung werden Fehler in das Kristallgefüge eingebaut und die Zugänglichkeit für Reagenzien erhöht. Es kommt jedoch auch zur zusätzlichen Einführung von oxidierten Gruppen in die Cellulose und einer Verringerung des Polymerisationsgrades. Dieses Verfahren kann vor allem beim Viskoseprozess Anwendung finden und erlaubt dort die Einsparung von CS<sub>2</sub>, wird jedoch selten angewendet. <sup>[27-29]</sup>

Einen ganz ähnlichen Effekt hat auch die mechanische Mahlung, bei der es zusätzlich noch zur Zerstörung der morphologischen Strukturen kommt.

So genannte nie-getrocknete Zellstoffe (never dried pulps) haben wesentlich höhere Reaktivitäten als getrocknete Zellstoffe. Bei welchen es zur intensiven Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, mit einhergehender Verringerung des Porenvolumens, der Quellbarkeit und Extrahierbarkeit von Hemicellulosen kommt. Mit steigender Trocknungstemperatur verstärkten sich diese Effekte.<sup>[30-32]</sup>

Die Reaktivität kann im Wesentlichen bei einer Trocknung erhalten bleiben, wenn mit einem Lösungsmittelaustausch Einschlussverbindungen (inclusion compounds) gebildet werden. Dabei wird das Lösungsmittel aus wassergequollenem Zellstoff über mehrere Schritte mit stetig apolareren Lösungsmitteln bis z. B. hin zu Hexan oder Toluol ausgetauscht. Die letzte Verbindung wird beim Trocknen im Zellstoffinneren eingeschlossen und dient als Abstandhalter zwischen den Polymerketten. Die Cellulose lässt sich so für organische Reaktionen aktivieren.<sup>[3, 17]</sup> Die drei Hydroxylgruppen pro AGU haben unterschiedliche Eigenschaften die sich auf ihre Reaktivität auswirken. Die Acidität bzw. Dissoziationsneigung steigt von HO-6 über HO-3 zu HO-2, wodurch HO-2 am leichtesten Etherbindungen eingeht. Durch innermolekulare Effekte ist nach einer Veretherung von HO-2 die Reaktivität von HO-3 erhöht. HO-6 ist für Veresterungen und sperrige Substituenten am zugänglichsten.<sup>[2, 5, 33-38]</sup>

Durch die Überlagerung der Reaktivitäten mit der Struktur der Cellulose und der Zufälligkeit der Reaktion erhält man nur bei Vollsubstitution (DS=3) ein gleichmäßig substituiertes, einheitliches Produkt.

# 2 Viskose

Der Begriff Viskose bezeichnet im Allgemeinen sowohl Viskosefasern aus denen Textilien und Non-wovens hergestellt werden, als auch die eigentliche Viskose, die eine Lösung von Cellulosexanthogenat in Natronlauge darstellt. Diese Lösung ist je nach Gehalt an Nebenprodukten honiggelb bis orangerot und hat eine zähflüssige Konsistenz, wovon sich im Deutschen der Name für das gesamte Verfahren ableitet, im Englischen ist der Begriff "rayon" üblich.

Viskosefasern gehören zu den künstlichen cellulosischen Fasern (man-made cellulosics) bzw. zu den Regeneratfasern. Das bedeutet, dass das Material nach einem zwischengelagerten Derivatisierungsschritt wieder in der ursprünglichen chemischen Form vorliegt, lediglich Fasermorphologie und Kristallstruktur sind verändert.

Da das Ausgangsprodukt für Viskosefasern einen natürlichen Ursprung hat, sind die Bezeichnungen "synthetische Faser" oder "Kunstfaser" nicht korrekt. Man verwendet in diesem Zusammenhang treffender die Bezeichnung "naturnahe Faser" bzw. "natürliche Kunstfaser".

Die Natur bietet uns mit Baumwolle, Leinen, Sisal, Jute, Hanf und ähnlichem bereits eine gewisse Palette an Fasern auf cellulosischer Basis. Sie besitzen teilweise sehr gute und unverwechselbare Eigenschaften, vor allem im Textilbereich, die auch durch verschiedenste Nachbehandlungen und Ausrüstungen der Fasern variiert werden können. Die Modifikationsmöglichkeiten im Viskoseprozess ermöglichen jedoch eine noch viel größere und gezielter wählbare Spanne im Eigenschaftsspektrum und lassen Produkteigenschaften z. B. bei der Festigkeit zu, die für Naturfasern nicht erreichbar sind. Auch nichtfaserige Produkte wie Folien und Endlosschläuche (Cellophan, Zellglas) für Verpackungen und Kaschierungen, sowie geschäumte Produkte z. B. für Badeschwämme und Schwammtücher sind über das Viskoseverfahren zugänglich.

Ein Aspekt dem in diesem Zusammenhang gemeinhin noch wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird sind die ökologischen und sozialen Gesichtspunkte. Zwar stellt Baumwolle, die den weitaus größten Anteil der cellulosischen Textilfasern weltweit ausmacht, ein Naturprodukt dar, jedoch hat die Baumwollproduktion viele negative Implikationen. Die Anbauflächen für Baumwolle stehen vielfach in Konkurrenz zum Anbau von Nahrungsmitteln. Dies ist bei einer weiterhin wachsenden Weltbevölkerung zunehmend problematisch. Zudem liegen die Anbaugebiete vornehmlich in Klimabereichen in denen Wasser knapp ist. Baumwolle benötigt jedoch zum Wachstum relativ viel Wasser. Die Austrocknung des Aralsees mit ihren katastrophalen ökologischen, gesundheitlichen und sozialen Folgen ist weitgehend auf den Anbau von Baumwolle in der damaligen UdSSR bzw. im heutigen Kasachstan und Usbekistan zurückzuführen. Ökologische Probleme bereitet auch der notwendige hohe Einsatz von Pestiziden für die Pflege der anfälligen Baumwollmonokulturen.

Zwar sind der Chemikalieneinsatz und die Entstehung von Nebenprodukte beim Viskoseprozess relativ hoch, jedoch sind die Wiedergewinnungs- und Reinigungsverfahren inzwischen so weit entwickelt, dass umweltschädigende Wirkungen weitgehend vermieden werden können.

Als Rohstoff für die Viskoseproduktion dient letztendlich Holz. Dessen Produktion ist seit langem in West- und Mitteleuropa so gestaltet, dass nicht nur negative Aspekte vermieden werden können, sondern dass dessen Produktion mit vielen der Gesellschaft und der Umwelt dienenden Prozessen einher geht (Kielwassertheorie nach Rupf). <sup>[26, 39, 40]</sup>.

# 2.1 Bedeutung und Historie

Die Ursprünge cellulosischer Kunstfasern liegen in der Mitte des 19. Jahrhunderts. Im Jahr 1855 entdeckte George Audemars die Spinnbarkeit von in Ether gelöster Nitrocellulose.

Auf diese Entdeckung gründete sich in den folgenden Jahren eine Industrie zur Herstellung sogenannter "künstlicher Seide", nach einem Pionier der Technik, Graf Hillaire de Chardonnet auch "Chardonnetseide" genannt. Die Produkte hatten jedoch entscheidende Nachteile. Nitrocellulose selbst ist explosiv (Schießbaumwolle), werden die Nitrogruppen nachträglich unter Verwendung von Ammoniumsulfid entfernt, wie Sir Joseph Swan 1885 zur Produktion von Dochten vorschlug, so büßt das Produkt dadurch erheblich an Festigkeit und Erscheinung ein.

Ein weiterer Prozess zu dem das Viskoseverfahren anfangs in Konkurrenz stand war die Produktion von Kupferseide durch direktes Lösen von Cellulose in der von Mathias Eduard Schweizer 1857 entwickelten Lösung von Tetraaminkupfer(II)-hydroxid (Schweizers Reagenz, Cuoxam, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O). Dieses Verfahren hat heute nur noch bei sehr speziellen Nischenprodukten, vor allem für medizinische Anwendungen Bedeutung. <sup>[23, 26, 29]</sup>

Das Viskoseverfahren selbst nahm seinen Anfang im Jahr 1891 als Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle aus Großbritannien die Löslichkeit von aus Baumwolle hergestelltem Cellulosexanthogenat in Natronlauge und die Regenerationsreaktion zur Cellulose durch verdünnte Säure entdeckten.

Doch auch nach der Patentierung und Gründung einer Verwertungsgesellschaft wurde das Potential zur Faserherstellung zunächst nicht erkannt. Erst 1898 wurde diese Möglichkeit durch Charles Stearn und Fred Topham, ebenfalls aus Großbritannien, aufgegriffen und umgesetzt. 1904 wurden die Rechte am Viskoseprozess und die Patente schließlich verwertet und für 25.000 f an die Seidenweberfabrik Samuel Courtaulds & Co. Ltd. verkauft. <sup>[26, 29]</sup>

Die Nachfrage nach der neuen Faser war enorm und nach der Gründung der ersten Fabrik 1905 besaß Courtaulds 1939 bereits 15 Fabriken und weitere Beteiligungen. Zwischen 1920 und 1931, nach Erlöschen der Patente, stieg die Produktion weltweit nochmals dramatisch an und über 100 Firmen wurden auf dem Gebiet tätig. Die Produktion erreichte 1941 1,25 Mio. t und stieg bis zum Anfang der 1970er Jahre auf fast 4 Mio. t, 2003 lag sie bei ca. 2 Mio. t mit einem Umsatzvolumen von mehr als 3,6 Mrd. US-\$. Die Produktion verlagerte sich dabei während der letzten Dekade zunehmend von Europa und den USA nach Asien, wo heute ca. 70 % der Produktionskapazitäten liegen. <sup>[26, 41, 42]</sup>

Die Produktion von Stapelfasern, also kurzen Fasern für Non-wovens und zum Spinnen, die zunächst eine Verwertung von Abfallprodukten darstellte, wuchs seit den 1920er Jahren zunehmend. In den 1930er Jahren wurden erste Fabriken für deren Produktion erreichtet, seit ca. 1950 stellen sie vor den Filamentfasern das wichtigste Produkt dar. In jüngerer Zeit stellen Nonwovens in der Verwendung von Stapelfasern ein zunehmend wichtiges Weiterverarbeitungsprodukt dar.

Begann die Produktion von Viskose als Ersatzstoff für Seide, so stellt sie heute meist ein Alternativprodukt zu Baumwolle dar, reicht durch die vielfältigen Möglichkeiten der Modifikation jedoch darüber hinaus. Besonders durch die Möglichkeit der Produktion hochfester Viskosen (high-wet-modulus (HWM), Modal, Polynosic) hat sie große Bedeutung in technischen Anwendungen, z. B. für Reifencord erlangt.

Die Modifikationsmöglichkeiten erstrecken sich neben Variation der Festigkeit und Zähigkeit auch auf die Produktion von Fasern mit abweichenden Querschnitten oder Blends mit anderen Polymeren die vor dem Ausspinnen der Viskose zugegeben werden. Auf diese Weise können z. B. Fasern mit sehr hoher Saugfähigkeit, besonders bauschige oder feuerfeste Fasern produziert werden. <sup>[26]</sup>

Der Bedarf an cellulosischen, naturnahen Kunstfasern, sowohl für den Modebereich als auch für den Einsatz in technischen Produkten, wird sicherlich auf absehbare Zeit trotz der zunehmend steigenden Bedeutung von synthetischen Kunstfasern weiterhin bestehen. Seit geraumer Zeit bietet sich zu deren Erzeugung jedoch eine neue Alternative an, Verfahren mit direkter Lösung der Cellulose in einem Lösungsmittelsystem ohne vorhergehende Derivatisierung. Vor allem das zu industrieller Reife entwickelte Lyocell- bzw. Tencel-Verfahren steht zum Viskoseverfahren in Konkurrenz. Dieses Lösemittelverfahren arbeitet mit wasserhaltigen Schmelzen von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO). Die Cellulose kann direkt in dem System gelöst werden und das Ausspinnen findet dann in einem Wasserbad mit niedrigerer NMMO-Konzentration statt. Der gesamte Chemikalienkreislauf ist in diesem Fall geschlossen, das Lösungsmittel kann wieder verwendet werden, was unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten von erheblichem Vorteil ist. Das Verfahren besitzt noch einige Schwächen und technische Schwierigkeiten, auch ist die Modifikationsbreite noch nicht so erschlossen wie beim Viskoseverfahren und seinen zahlreichen Modifikationen. Dennoch ist zu erwarten, dass mit weiterer Forschung diese Beschränkungen verringert bzw. aufgehoben werden. Ob diese Entwicklung letztendlich zu einer Ablösung der derivatisierenden Verfahren führt oder jeweils spezielle Marktsegmente bedient werden, ist noch nicht klar ersichtlich.<sup>[26, 29]</sup>

# 2.2 Herstellung

Die Herstellung von spinnbarer Viskose und Viskosefasern verläuft über mehrere Schritte, die jeweils viele verschiedene Steuergrößen besitzen und die sich auf das Endprodukt auswirken. Abbildung 5 gibt das Fließschema für einen typischen Viskoseprozess mit den verschiedenen Stufen wieder.



Abbildung 5 Fließschema des Viskoseprozesses (nach Lenzing AG).

#### 2.2.1 Alkalisierung und Vorreife

Für die Alkalisierung, auch Maischalkalisierung genannt, werden Zellstoffblätter oder Flocken in einem Stoffmischer (Pulper) mit 18-20 %iger Natronlauge bei 25 - 55 °C gerührt bis eine etwa 5 %ige Suspension entsteht. Konzentrationen, Temperatur und Flottenverhältnis müssen dabei auf das geplante Endprodukt abgestimmt und genau kontrolliert werden. Die Befüllung und erste Durchmischung ist so durchzuführen, dass keine Luftblasen im Zellstoff gefangen bleiben oder durch eine mögliche Dochtwirkung keine Konzentrationsunterschiede in den Fasern entstehen. Ungleichmäßigkeiten in der Quellung verursachen, Dies würde die später zu Filtrationsproblemen führen.<sup>[39]</sup>



Abbildung 6 Grundreaktionen der Alkalisierung und Xanthogenierung.

Während der Behandlung quillt der Zellstoff durch das Aufbrechen zwischenmolekularer Bindungen, wodurch sich die spätere Löslichkeit des Xanthogenats erhöht. Eine ausreichende Laugenkonzentration führt zur Bildung von Natriumcellulose (siehe Abbildung 6) und es kommt zur Umwandlung der Kristallstruktur vom Typ Cellulose I in Na-Cellulose I.<sup>[39]</sup>

Nebenbei gehen in diesem Schritt eventuell noch vorhandene Hemicellulosen und besonders kurzkettige Cellulosefragmente in Lösung. Diese werden beim nachfolgenden Abpressen entfernt. Der Gehalt an diesen kurzkettigen Zellstoffanteilen ist vor allem für die Produktion von hochwertigen Viskosen (Cord < 0,6 %, Modal < 1,6 %) kritisch und sollte auch für normale Viskose nicht über 3,5 % liegen <sup>[39, 43]</sup>. Die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit von Cellulose- und Hemicellulosexanthogenaten unterscheiden sich stark. So dexanthogenieren Xylane wesentlich schneller und können dann vorzeitig koagulieren <sup>[44]</sup>. Eine anschließende Reinigung der Presslauge vor der Aufstärkung und Wiederverwendung ist notwendig.

Das Abpressen der Suspension sollte möglichst vollständig sein. Freies Natriumhydroxid würde im Weiteren mit  $CS_2$  zu unerwünschten Nebenprodukten reagieren und den Chemikalienverbrauch unnötig erhöhen (siehe Abbildung 10). Im Durchschnitt enthält die Alkalicellulose nach dem Abpressen ca. 7-8 % gebundene NaOH und ca. 9 % adsorbierte Lauge. Im "SINI-Prozess" wird diesem Umstand Rechnung getragen indem nach der Alkalisierung mit 18 %iger Natronlauge und Vorreife nochmals mit 12 %iger NaOH extrahiert wird. So sinkt die Natriumhydroxidkonzentration und niedermolekulare Bestandteile werden besonders effektiv entfernt. Dies führt zu wesentlich verringerten Chemikalieneinsätzen im weiteren Prozess.<sup>[29, 45]</sup>

Ist der Pressvorgang, der meist in Siebbandpressen durchgeführt wird abgeschlossen, wird die Alkalicellulose bei diskontinuierlichen Verfahren in einem Trockenzerfaserer zerkleinert und in den Vorreifebehälter befördert. Durch die Zerfaserung erhält man ein krümeliges Material mit gut vergleichmäßigtem Alkaligehalt.<sup>[39]</sup>

Die Vorreife (aging, mercerizing) findet bei ca. 30-55 °C kontinuierlich oder chargenweise in Reifetürmen in 10-30 Stunden statt. Um eine Ungleichverteilung der Lauge zu vermeiden, muss hier darauf geachtet werden, dass das Material nicht trocknet, wozu die Luftfeuchtigkeit im Reaktor eingestellt wird. <sup>[29, 46]</sup>

Die Vorreife dient vor allem der Einstellung und Vergleichmäßigung des Polymerisationsgrades der Cellulose durch oxidative Depolymerisation (siehe Abbildung 7), wobei ausgehend von der Bildung von Hydroxylanion- bzw. Superoxidanionradikalen α-Hydroxy-Hydroperoxide der Cellulose vor allem an C-2 gebildet werden. Diese hydrolysieren im Weiteren unter Bildung von Wasserstoffperoxid zu geminalen Diolen. Bei C-2-Diolen folgt dann eine Ketonbildung und über die Bildung des Enolats erfolgt die Kettenspaltung als β-Alkoxyeliminierung. Für Normalviskose sinkt der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) dabei von ca. 850-600 auf ca. 500-350 ab. Durch diesen Prozess, der auch durch erhöhte Temperaturen, erhöhten Sauerstoffpartialdruck oder Katalysatoren (vor allem Mangan- und Kobalt-Ionen, sowie Na<sub>2</sub>S) beschleunigt werden kann, wird die spätere Löslichkeit und Spinnbarkeit verbessert. Durch den Einsatz von bereits sehr niederpolymeren Zellstoffen kann der Schritt der Vorreife stark reduziert oder sogar ausgelassen werden (Schnelllöseverfahren).<sup>[26,29]</sup>



Abbildung 7 Oxidative Depolymerisation im alkalischen Medium.

#### 2.2.2 Xanthogenierung

Ziel der Xanthogenierung ist neben der Einstellung eines auf das erwünschte Endprodukt abgestimmten Substitutionsgrads, der normalerweise bei γ-Zahlen um 50 (entspricht DS 0,5, γ-Zahl siehe 3.2.1) liegt, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Xanthogenatgruppen in der Cellulose. Starke Ungleichmäßigkeiten können auch bei der nachfolgenden Reife nicht mehr ausgeglichen werden und führen im Weiteren zu Schwierigkeiten beim Lösen und bei der Filtration.

Die bei der Xanthogenierung ablaufende Grundreaktion ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Die dabei ablaufenden primären Reaktionen werden in

Abbildung 8 dargestellt.

$$CS_{2} + Cell-O^{-}Na^{+} \rightarrow Cell-OCS_{2}^{-}Na^{+}$$

$$CS_{2} + Na^{+}OH^{-} \rightarrow HS-CSO^{-}Na^{+}$$

$$HCS_{2}O^{-}Na^{+} + Cell-OH \rightarrow Cell-OCS_{2}^{-}Na^{+} + H_{2}O$$

$$HCS_{2}O^{-}Na^{+} + Na^{+}OH^{-} \rightarrow CS_{2}O^{2-} + 2 Na^{+}$$

Abbildung 8 Primäre Reaktionen bei der Bildung von Cellulosexanthogenat <sup>[3]</sup>.

$$CS_{2} + CS_{2}O^{2-} \rightarrow COS + CS_{3}^{2-}$$

$$COS + 3 OH^{-} \rightarrow CO_{3}^{2-} + SH^{-} + H_{2}O$$

$$CS_{2} + SH^{-} \rightarrow CS_{3}H^{-}$$

$$CS_{3}H^{-} + OH^{-} \rightarrow CS_{3}^{2-} + H_{2}O$$

$$CS_{2}O^{2-} + 2 OH^{-} \rightarrow 2 SH^{-} + CO_{3}^{2-}$$

Abbildung 9 Sekundäre Reaktionen bei der Bildung von Cellulosexanthogenat <sup>[3]</sup>.

$$\begin{split} & \text{CS}_2 + 4 \text{ NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ NaHS} + \text{H}_2\text{O} \\ & 2 \text{ CS}_2 + 4 \text{ NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CS}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \\ & 3 \text{ CS}_2 + 6 \text{ NaOH} \rightarrow 2 \text{ Na}_2\text{CS}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \\ & 5 \text{ CS}_2 + 12 \text{ NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ Na}_2\text{CS}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O} \end{split}$$

Abbildung 10 Typische Nebenreaktionen des CS<sub>2</sub> bei der Bildung von Cellulosexanthogenat <sup>[29, 47]</sup>.

$$CS_{2} + H_{2}O \rightarrow COS + H_{2}S$$

$$2 COS + 2 NaOH \rightarrow Na_{2}CO_{2}S + H_{2}O$$

$$COS + H_{2}O \rightarrow H_{2}S + CO_{2}$$

$$NaHCS_{2}O \rightarrow NaSH + COS$$

$$COS + 4 NaOH \rightarrow Na_{2}CO_{3} + Na_{2}S + 2 H_{2}O$$

$$COS + Cell-ONa \rightarrow Cell-O-CS-ONa$$

Abbildung 11 Reaktionen des Carbonylsulfids<sup>[47]</sup>.

Da ca. 25 % des  $CS_2$  in unerwünschten Nebenreaktionen verloren gehen (siehe Abbildung 9 bis Abbildung 11), wird zum Erreichen eines DS von z. B. 0,5 ca. 30 Gewichtsprozent  $CS_2$  bezogen auf Cellulose eingesetzt, statt der eigentlich bei vollständiger Umsetzung notwendigen 23 %. Für hochfeste Fasern muss der Einsatz bis zu 50 % betragen. <sup>[26, 29, 39, 48]</sup>

Für die Xanthogenierung werden sowohl kontinuierliche Bandsysteme, als auch große zylindrische oder kleinere hexagonale Reaktoren für den diskontinuierlichen Betrieb verwendet.

Bei letzteren wird meist der Reaktor nach Befüllung mit Alkalicellulose evakuiert und für eine Gasphasenxanthogenierung in das entstehende Vakuum das leichtflüchtige CS<sub>2</sub> (Siedepunkt 46 °C) langsam als Gas eingeleitet bis wieder atmosphärischer Druck herrscht. <sup>[29]</sup>

Die Reaktoren werden während der bis ca. 100 minütigen Reaktionszeit langsam gedreht und gekühlt um einerseits eine gleichmäßige Reaktion zu gewährleisten und andererseits die entstehende Reaktionswärme abzuführen und das Gemisch bei 25-30 °C zu halten. Der Reaktionsfortschritt kann durch ein wiederentstehendes Vakuum durch Verbrauch des  $CS_2$  aus der Gasphase beobachtet werden. <sup>[26, 39, 43]</sup>

Die Reaktion dringt dabei nach raschem Verlauf an der Oberfläche langsam weiter ins Innere der Alkalicellulosekrümel vor. Die schwierige Zugänglichkeit einiger Bereiche im Celluloseverband verhindert die Bildung des Trixanthogenats. Technisch sind  $\gamma$ -Werte über 100 nur durch mehrfache Nachdosierung und Einspritzen von flüssigem CS<sub>2</sub> zu erreichen. Im Labor sind jedoch auch höhere Werte bis zu einer vollständigen Substitution bei einem  $\gamma$ -Wert von 300 in Flüssigphase zu erreichen. <sup>[3, 26, 29, 39, 43]</sup>

#### 2.2.3 Lösen

Der Lösevorgang sollte in möglichst kalter Natronlauge von unter 10 °C mit einer Konzentration von 5-8 % stattfinden. Dadurch kann weiterer Abbau minimiert werden, zudem lösen sich Cellulosederivate grundsätzlich besser in kaltem Alkali. Die Durchmischung muss so gewählt werden, dass der Lösevorgang optimal unterstützt wird, ohne dass durch Scherkräfte lokale Überhitzungen entstehen die zur Abspaltung von Substituenten und im weiteren zum Ausfallen des Polymers führen können. <sup>[26, 29, 47]</sup>

Während des Lösevorgangs wird bereits das richtige Verhältnis von Polymer und NaOH eingestellt. Je nach Wertigkeit der produzierten Fasern liegt es zwischen 2:1 für einfachere Qualitäten und 1:1 für HWM-Fasern mit höherem Polymerisationsgrad und deshalb auch höherer Viskosität.<sup>[26]</sup>

Modifier zur Einstellung der Koagulation, die man früher beim Lösen zugegeben hat, werden heute normalerweise erst kurz vor dem Ausspinnen zugefügt.<sup>[26]</sup>

#### 2.2.4 Nachreife

Die Nachreife (Viskosereife) ist mit einer Dauer von ca. 18 bis 30 Stunden der zeitaufwändigste Teil des Viskoseprozesses und bindet aus diesem Grund viel Kapital und Ressourcen. Die Nachreife ist mit einer Abnahme des Stubstitutionsgrades und einer Veränderung der Verteilung der Substituenten im Xanthogenat verbunden. Auf die molekularen Vorgänge während der Reife wird unter 2.3 näher eingegangen. <sup>[26]</sup>

Die Nachreife ist entscheidend für eine gute Koagulation des Polymers beim Spinnen und verbessert somit die Spinnbarkeit der Viskose. Die Koagulation findet wie unter 2.2.5 noch genauer ausgeführt wird vor der eigentlichen Regeneration bzw. parallel mit dieser statt.

Bereits bei der Koagulation müssen die einzelnen Polymerketten möglichst eng beieinander liegen, um nach der Regeneration eine dichte Packung und damit letztlich hohe Festigkeiten zu erreichen. Dies wird durch selektive Änderungen der Substituentenverteilung bei der Nachreife ermöglicht (siehe 2.3). <sup>[26, 39, 43]</sup>

Der Reifezustand kann durch Ermittlung des Xanthogenatschwefels, z. B. über FT-IR Messung oder Titration bestimmt werden. Da jedoch auf die Koagulationsbereitschaft der Viskose noch andere Faktoren wie die Cellulosekonzentration, der DP und der Alkaligehalt einwirken, gibt es mehrere empirische Methoden zur Reifegradbestimmung die auf dem Koagulieren der Viskose basieren (siehe auch 3.2.1). <sup>[39, 49, 50]</sup>

Die Nachreife sollte bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Dies bedeutet gleichzeitig durch die temperaturbedingt höhere Viskosität einen größeren Aufwand bei der anschließenden Filtration und Entgasung. Das gleiche gilt auch für den Einsatz von nur kurz vorgereiften bzw. hochpolymeren Alkalicellulosen.<sup>[26]</sup>

Während der Nachreife und dem Weitertransport der gereiften Viskose ist darauf zu achten, dass es durch den Substituentenverlust z. B. bei überlanger Reife in bestimmten Apparaturbereichen nicht zur Bildung von Gelen kommt. Diese können die anschließende Filtration erheblich behindern.<sup>[26]</sup>

Um die Viskose nach der Reife für das Ausspinnen vorzubereiten muss diese noch filtriert und entgast werden. Die Filtrierbarkeit ist von vielen verschiedenen Einflussfaktoren wie der Rohstoffwahl, den Arbeitsbedingungen, der Alkalisierung etc. abhängig. Die Bestimmung der Filtrierbarkeit z. B. über die Filterverstopfungszahl (siehe 3.2.1) und ähnliche Werte ist daher für die Viskoseanalytik von Bedeutung. Die Filtration findet stufenweise statt und verhindert das Verstopfen der feinen Spinndüsen und das Abreissen der Filamente an durch Verunreinigungen gebildeten Schwachstellen. Die erste Filtration wird heute normalerweise mit Nylonfiltern oder Metallfaservliesen durchgeführt, eine weitere findet meist nach der Entgasung an wartungsfreien Stahlsinterplatten oder Keramikfiltern statt. Für hochwertige Viskose ist auch noch eine dritte Filtration wirtschaftlich vertretbar, die dann gewöhnlich mit kleinen Filtern direkt vor dem Spinnkopf stattfindet.

Die Filtration dient der Entfernung von zwei unterschiedlichen Verunreinigungen, den relativ einfach entfernbaren partikulären Verunreinigungen, z. B. nicht gelösten Zellstofffasern, und den weitaus schwieriger zu beseitigenden gelartigen Verunreinigungen. Letztere können sich durch partielle zu starke Alterung der Viskose z. B. durch ungünstige Strömungsverhältnisse in Rohrleitungen auch nach der Filtration wieder nachbilden. <sup>[26, 29, 43, 46]</sup>

Wie die Filtration ist auch die Entgasung für einen kontinuierlichen Ausspinnvorgang und für die Festigkeit der gesponnenen Fasern wichtig in dem es die Bildung von gasförmigen Einschlüssen und die damit verbundenen Schwachstellen verhindert. Für die Entgasung wird die Viskose leicht erwärmt um die Viskosität zu vermindern und wird dann kontinuierlich als dünner Fliessfilm mit gutem Oberfläche/Volumen-Verhältnis im Vakuum über entsprechende Vorrichtungen geleitet. Während der Entgasung entweichen leichtflüchtige Anteile wie CS<sub>2</sub>, aber auch Wasser aus der Viskose. Die γ-Zahl sinkt während des Vorganges leicht, während die Cellulosekonzentration leicht ansteigt. <sup>[26, 29]</sup>

#### 2.2.5 Spinnen

Noch vor dem eigentlichen Verspinnen können der filtrierten und entgasten Viskose Pigmente für eine Massefärbung und Additive zugesetzt werden. Die Additive (Modifier) sollen den Spinnvorgang unterstützen. Es handelt es sich dabei z. B. um oberflächenaktive Stoffe wie Fettsäuren, auch Amine und Polyglykole finden Verwendung. Ziel ist zumeist eine Verlangsamung des Regenerationsprozesses zu erreichen, was auch durch Zugabe von Zinkionen zum Spinnbad bewirkt wird. Dadurch ist eine stärkere Verstreckung der Fasern möglich und durch eine höhere Orientierung der Celluloseketten kann eine höhere Festigkeit erzielt werden. Titandioxidzusätze als häufigster Pigmentzusatz dienen der Mattierung der Fasern.<sup>[29, 39]</sup>

Für Spinndüsen werden wegen der enormen Anforderungen im Spinnbad heute in verschiedener Ausführung vor allem Platin-Gold-Legierungen verwendet. Meist ist eine Spinneinheit aus mehreren einzelnen Spinnköpfen aufgebaut, um den ungehinderten Zugang des Spinnbades auch zu den innen liegenden Filamenten zu gewährleisten. Je nach produzierter Fasersorte besteht eine Spinneinheit aus wenigen tausend bis 70 000 einzelnen Düsen mit Durchmessern von 40 μm bis 200 μm, wobei Spinnköpfe für Stapelfasern gewöhnlich kleinere Durchmesser und eine höhere Lochanzahl als solche für Filamentfasern aufweisen. <sup>[26, 29]</sup>

Der eigentliche Spinnvorgang ist geprägt vom Zusammenspiel zweier Vorgänge, der Koagulation und der Regeneration der Viskose. Die Zusammensetzung des Spinnbads aus verdünnter Schwefelsäure (ca. 5-15 %), Natriumsulfat (ca. 10-28 %), Zinksulfat (ca. 0,05-7 %) und weiteren Additiven ermöglicht die Kontrolle beider Vorgänge.<sup>[26]</sup>

Die Koagulation stellt vor allem einen physikalischen Vorgang dar, wobei der aus der Spinndüse austretenden Viskose durch den Gehalt an Natriumsulfat (oder für stärkere Entwässerung Ammoniumsulfat mit höherer Löslichkeit in Wasser) über einen osmotischen Effekt Wasser entzogen wird. Durch den Flüssigkeitsverlust kommt es zur Gelbildung, was wiederum eine Schichtenbildung, die so genannte Mantel-Kern-Struktur (skin-core-structure) einleiten kann, da die inneren Bereiche der sich bildenden Faser nunmehr für die Chemikalien des Spinnbads schwerer zugänglich sind.<sup>[26]</sup> Die Regenerierung der Cellulose aus dem Xanthogenat wird durch die Schwefelsäure bewirkt, die über einen Protonierungsschritt zur Abspaltung der Seitengruppen führt (siehe Abbildung 12).



Abbildung 12 Regenerationsreaktion vom Cellulosexanthogenat zur Cellulose im Spinnbad.

Dem Spinnbad zugesetztes Zinksulfat hat die Aufgabe, den Regenerationsprozess zu verlangsamen und dadurch eine stärkere Dehnung und Orientierung der ersponnenen, jedoch noch nicht vollständig regenerierten Faser zu ermöglichen. Die Zinkionen bewirken durch Komplexbildung eine gewisse Stabilisierung der Xanthogenate gegenüber der Säure und somit eine Verlangsamung des Prozesses (siehe Abbildung 13). Die Regenerationsreaktion ist hierbei schnell gegenüber dem Zerfall des Komplexes, jedoch langsam gegenüber der Bildung der protonierten Form. Durch die Zugabe von Zink können sich dickere Mantel-Bereiche bilden und die Produktion von hochfesten Fasern wird möglich.<sup>[26, 29]</sup>



Abbildung 13 Regenerationsreaktion beim Ausspinnen in ein zinkhaltiges Spinnbad.

Durch die Verringerung des Dissoziationsgrades der Schwefelsäure wirkt auch das zugesetzte Natriumsulfat zusätzlich noch verlangsamend auf den Regenerationsprozess. Wird stärker konzentrierte Schwefelsäure im Spinnbad eingesetzt (Lilienfeld-Verfahren), so kommt es durch Bildung stabilerer Xanthogenatsäure ebenfalls zu einer Verzögerung des Regenerationsprozesses.

Der Zusatz von Formaldehyd bewirkt die Bildung von Hydroxymethylxanthogenat, welches gegenüber Säuren stabiler ist. Dadurch kann das Ausspinnen ebenfalls verlangsamt werden.

Heute finden als Viskose- und Spinnbadmodifikatoren vor allem Polyoxyalkylen-Derivate und Addukte von Alkylenoxiden und Aminen Anwendung. Sie bilden mit Trithiocarbonat aus dem Spinnbad semipermeable Membranen um die Faser, und verringern die Diffusion von und zur Faser. <sup>[26, 29, 39, 43, 46]</sup>

Der Spinnprozess ist somit eine komplexe Interaktion verschiedener, parallel ablaufender Reaktionen und Prozesse. Weiteren Einfluss auf die Regenerationsgeschwindigkeit haben die Spinnbadtemperatur, die zwischen 30 und 60 °C liegen kann und zu einem geringeren Teil die von der Faser im Spinnbad zurückgelegte Strecke.

#### 2.2.6 Nachbehandlung

Die Nachbehandlung der gesponnenen Viskosefasern umfasst Strecken, mehrere Reinigungsund Bleichstufen, das Aufbringen der Avivage und das Trocknen der Fasern. Stapelfasern werden üblicherweise vor den Reinigungsschritten geschnitten, dies kann jedoch auch erst vor dem Trocknen durchgeführt werden. Ein typisches Schema für eine Nachbehandlung bei Stapelfasern ist in Abbildung 14 dargestellt.



Abbildung 14 Schema der Nachbehandlung bei der Stapelfaserproduktion (nach <sup>[29]</sup>).

Auf die Verstreckung der Fasern wurde bereits mehrfach Bezug genommen. Durch das Strecken der noch nicht voll ausgehärteten Fasern verbessert sich die Orientierung der Molekülketten die dann eine Stellung parallel zur Faserrichtung einnehmen, wobei durch die intensivere Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Kristallinitätsgrad steigt und sich die Faserfestigkeit wesentlich verbessert. Da Cellulose nicht thermoplastisch ist, ist eine spätere Verstreckung der Fasern, wie etwa bei einigen Synthetikfasern, nicht möglich. Die einmal erhaltene Struktur bleibt nach der Regeneration des Xanthogenats zu Cellulose fixiert.<sup>[29, 39]</sup>

Eine erste Verstreckung erfolgt wenn die Geschwindigkeit mit der die Faser von der ersten Galette (Streckwalze) gezogen wird höher ist als die Extrusionsgeschwindigkeit aus der Düse. Die eigentliche Verstreckung erfolgt dann im Allgemeinen in einem zweiten Spinnbad zwischen zwei Galetten mit unterschiedlicher Umdrehungsgeschwindigkeit, so dass die Faser dazwischen unter Spannung steht. Meist erfolgt die Verstreckung in mehreren Stufen, wobei zunächst die Einzelfäden, dann größere Einheiten gestreckt werden.<sup>[29]</sup>

Der Verstreckung der Fasern schließen sich Reinigungsschritte an, um die Fasern von Nebenprodukten wie Schwefelverbindungen, Zink und Säure zu befreien und meist mit Hypochlorit- oder Peroxidbleichen auf die gewünschten Weißgrade zu bleichen.

Mit Bleiche und Wäsche wäre die Faserherstellung nach der Trocknung prinzipiell fertig. Da die Oberfläche der Fasern meist sehr rau ist, ist eine textile Weiterverarbeitung der Fasern, z. B. in Spinn und Webmaschinen jedoch schwierig. Um die Friktion der Fasern einzustellen, sie weich und geschmeidig zu machen, wird eine Avivage aufgetragen. Bei den nur in geringsten Mengen als Lösung oder Emulsion aufgetragenen Avivagemitteln handelt es sich vornehmlich um von Fettsäuren abgeleitete Substanzen, teilweise werden auch antistatische und hydrophobierende Mittel eingesetzt. Die Applikation erfolgt durch Bäder, Besprühen, Berieseln oder Aufrollen. <sup>[29, 39, 47]</sup>

Die Trocknung stellt den letzten Produktionsschritt mit Einfluss auf die Fasereigenschaften dar. Während des heute meist ebenfalls kontinuierlich gefahrenen Trockungsprozesses ändern sich die Faserdimensionen nochmals entscheidend. Durch Spannungen während der Trocknung können in den Fasern Schäden entstehen, weshalb vor allem die Trocknung von Filamentviskosen langsam, bei niedrigen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit vorgenommen wird. Während der Trocknung verändert sich auch die molekulare Struktur, was unter anderem die Wasseraufnahmefähigkeit und die Färbbarkeit beeinflusst. Je nach Endprodukt werden unterschiedliche Endfeuchten angestrebt, so müssen Reifencord-Viskosen z. B. sehr niedrige Restfeuchten aufweisen.<sup>[26]</sup>

### 2.3 Veränderungen während Herstellung und Nachreife

Bereits in den Kapiteln über Vorreife und Viskosereife wurde auf die Veränderungen der Viskose während des Herstellungsprozesses und speziell während der Nachreife kurz eingegangen. Die während der Nachreife ablaufenden Veränderungen spielen eine zentrale Rolle im Viskoseprozess und sind für die nachfolgenden Schritte wie Filtration, Ausspinnverhalten und die Faserqualität von fundamentaler Bedeutung. Entsprechend früh wurde nach Wegen gesucht diese Vorgänge analytisch zu erfassen und zu einem geschlossenen Bild zusammen zu fügen. Neben den Schwierigkeiten im analytischen Zugang zu Polymeren im Allgemeinen, welche anfangs beträchtlich waren, kommt bei der Viskose die Instabilität der Xanthogenatgruppe hinzu. Erst mit den ersten Versuchen zur Stabilisierung von Viskosen und Xanthogenaten mit Diethylchloracetamid durch Fink et al. <sup>[49]</sup>, welche zu den wesentlich stabileren "DA-Viskosen" bzw. sogenannten "Organo-Xanthaten" führten, wurde dieses Hemmnis teilweise beseitigt. <sup>[50, 51]</sup>

Die ablaufenden chemischen und strukturellen Veränderungen treten verständlicherweise nicht allein während dafür vorgesehener Reifezeiten auf. Vielmehr beginnt der Celluloseabbau mit der Alkalisierung, die Veränderung der Substituentenverteilung mit der Xanthogenierung, und beide Prozesse setzen sich bis zur Regeneration zur Cellulose im Spinnbad fort. Die Reifezeiten stellen nur die über die normalen Prozesszeiten notwendigen Zeiten für die Modifikationen zur Verfügung. Kommt es im Prozess zu Verzögerungen, z. B. da Teile der Viskose durch ungünstige Strömungen im Leitungssystem zurückgehalten werden, so kann es zu Überreife und damit zu irreversiblen Verschlechterung der Eigenschaften, bis hin zur Unbrauchbarkeit bzw. Schäden im Produktionssystem kommen.

Die Viskose bildet somit, durch die große Instabilität der Xanthogenatgruppe, vor allem in Bezug auf Temperatur, pH-Wert und Abbaureaktionen des Cellulosegrundgerüstes, ein System, in welchem fortwährend komplexe Reaktionen und Veränderungen stattfinden. Die genauen Abläufe befinden sich noch immer in der wissenschaftlichen Diskussion.

Immer wieder wurde neben der Abnahme des Substitutionsgrades während der Reife durch Verseifung der Thioestergruppen, auch auf eine vergleichmäßigende Wirkung der Nachreife hingewiesen, also einer mit fortschreitender Reife homogeneren Verteilung der Substituenten über die Celluloseketten. <sup>[43, 50, 52-54]</sup>

Der Grund der Vergleichmäßigung wird hierbei in einer Umgruppierung der Substituenten gesehen, wobei vor allem vorher nicht xanthogenierte Bereiche nachträglich substituiert werden. Diese Umxanthogenierung (transxanthation) kann sich auf verschiedene strukturelle Ebenen der Viskose beziehen und sowohl innerhalb der AGU, als auch entlang bzw. zwischen einzelnen Ketten und Molekulargewichtsfraktionen des Polymers erfolgen, wie Lyselius und Samuelson<sup>[55-60]</sup> postulierten.

Grundsätzlich kommt es bei der Reife immer zu einer Verringerung des γ-Wertes, also einer Abspaltung von Substituenten unter Regeneration der OH-Gruppe. Die abgespaltenen Substituenten reagieren letztlich zu Nebenprodukten weiter.

Wie erwähnt sind die Positionen 2-OH ( $\gamma_2$ ) und 3-OH ( $\gamma_3$ ) der Cellulose kinetisch begünstigt, während die Position 6-OH ( $\gamma_6$ ) thermodynamisch begünstigt ist. Hierdurch kommt es bei den Xanthogenatgruppen an  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$  rund 15 – 20 mal schneller zur Hydrolyse als bei den Xanthogenatgruppen an Position 6. <sup>[26, 44, 57]</sup>

Infolgedessen kommt es während der Reife zu einer Erhöhung des Anteils der Substituenten an  $\gamma_6$ .<sup>[52]</sup> Frühere Untersuchungen dieses Phänomens mit Hilfe der direkten Methylierung von frischen Viskosen mit Diazomethan legten eine Erstsubstitution an  $\gamma_3$  und insbesondere an  $\gamma_2$  nahe. Diese Untersuchungen wurden jedoch später wegen verfälschender Nebenreaktionen bei der Aufreinigung in Frage gestellt. <sup>[52]</sup>

Neuere Untersuchungen gehen hingegen meist von einer grundsätzlich schon zu Beginn hohen Substitutionsrate an  $\gamma_6$  aus.<sup>[61]</sup> Dabei legen deutliche Unterschiede in der Substituentenverteilung zwischen Faserxanthogenaten mit einer höheren Substitution an den sekundären OH-Gruppen und Viskosen, wo die Substitution an der primären Gruppe überwiegt, eine von der Zugänglichkeit bestimmte Erstsubstitution nahe. Dies stützt die Vermutung von Umlagerungen im gelösten Zustand weiter. <sup>[52, 57, 62]</sup>

Für die Umxanthogenierungsreaktion innerhalb der AGU wurde von Trimnell et al. <sup>[59]</sup> eine Umlagerung über Orthoionen vorgeschlagen (siehe Abbildung 16). In der entsprechenden Arbeit finden sich auch Modellreaktionen, die eine Umesterung auf die 6-OH-Gruppe unter den Viskosebedingungen nachweisen.

König und Fischer haben diese Ergebnisse zuletzt in Frage gestellt, da in NMR- bzw. in GPC-Experimenten ein Absinken des γ-Wertes an allen Positionen innerhalb der AGU und über die gesamte MWD feststellbar ist. <sup>[61, 62]</sup>

Die Ergebnisse können jedoch eine gewisse Umlagerung der Xanthogenate, bzw. eine Umverteilung entlang der Kette, z. B. in vorher unsubstituierte kristalline Bereiche hinein, bei gleichzeitigem Absinken der Gesamtsubstitution nicht ausschließen.

Abbildung 15 zeigt die während der Reife ablaufenden möglichen Veränderungen an der Substituentenverteilung des Cellulosexanthogenats.



Abbildung 15 Schema zur Transxanthogenierung und γ-Zahl-Verringerung bei Viskose.



Abbildung 16 Transxanthogenierung durch Ortho-Ionen nach Trimnell et al. 1967.<sup>[59]</sup>

Die besseren Festigkeitseigenschaften einer aus abgereifter, fast ausschließlich  $\gamma_6$ -substituierten Viskose ersponnenen Faser, wird durch das Fehlen der Substituenten an Position 2 und 3 erklärt, die dort wie Abstandhalter fungieren und ein schon frühzeitig enges Aneinanderlagern der einzelnen Cellulosestränge erschweren würden.

Während der Reife kommt es durch das Absinken des γ-Wertes und der aus den abgespaltenen Seitengruppen gebildeten Nebenprodukten zu einer Umverteilung der Schwefelverbindungen vom Polymer in anorganische Salze, und einem damit einhergehenden Verbrauch von NaOH.
Als Hauptprodukt entsteht über Natriumsulfid  $Na_2S$  das Natriumtrithiocarbonat  $Na_2CS_3$  (siehe Abbildung 17).

$$6 \text{ NaOH} + \text{CS}_2 \rightarrow 2 \text{ Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$$
$$\text{Na}_2\text{S} + \text{CS}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CS}_3$$

#### Abbildung 17 Bildung von Natriumtrithiocarbonat bei der Reife

Die gebildeten Nebenprodukte besitzen einen Einfluss auf die Reifegeschwindigkeit. Nach deren Entfernung, z. B. mit Ionentauschern, verläuft die Reife wesentlich langsamer.

Das zwischenzeitlich entstehende Natriumsulfid kann durch Übertragung vonSauerstoff bei Anwesenheit von Luftsauerstoff den Reifeprozess wesentlich beschleunigen. Durch Zusatz von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) kann dies ebenfalls bewirkt werden. Eine Erhöhung der Temperatur bzw. eine Verringerung der NaOH-Konzentration oder der Zusatz von ein- und mehrwertigen Alkoholen verkürzt die Reifezeit ebenfalls, verschlechtert jedoch die Stabilität der Prozessführung. Um die Reifezeit zu verlängern, können Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrogensulfit (NaHSO<sub>3</sub>) eingesetzt werden.

Wird die Reife bei konstant niedriger Temperatur von nicht mehr als 12-14 °C geführt, so verändert sich der DP des Xanthogenats kaum. Die Viskosität nimmt ab, kann aber schließlich durch die Bildung von Aggregaten in konzentrierten Viskoselösungen wieder ansteigen.<sup>[43]</sup>

# 3 Analytische Charakterisierung von Cellulosederivaten und Viskosen

Zur Charakterisierung von Cellulosederivaten und im speziellen Viskosen, sind eine Reihe von Methoden entwickelt worden, die summarische oder spezifische Informationen liefern. Für die korrekte Interpretation der Messwerte muss der strukturelle Aufbau der Cellulose immer einbezogen werden.

#### 3.1 Strukturebenen der Substitution

Der polymere Charakter der Cellulose und ihre spezielle übermolekulare Struktur bewirken bei einer Substitution eine gegenseitige Beeinflussung von chemischer Reaktion und Struktur.

Grundsätzlich sind bei einem multifunktionalen, polydispersen Polymer wie der Cellulose stets mehrere Ebenen der Substitution zu unterscheiden, die auch jeweils eigene analytische Methoden zur Bestimmung benötigen.

Ausgehend von der Ebene des Monomers besitzt die Cellulose in jeder Anhydroglucoseeinheit drei verschiedene Substitutionsmöglichkeiten, an HO-2, HO-3 und HO-6. Zwischen den drei Hydroxylgruppen existieren thermodynamische und sterische Reaktivitätsunterschiede sowie gegenseitige Beeinflussung zwischen HO-2 und HO-3 nach Erstsubstitution an einer der beiden Positionen abhängig vom induktiven Effekt. So fand sich bei Methylierungen, Ethylierungen und Hydroxyalkylierungen ein positiver intramonomerer Effekt, der zu einer erhöhten Reaktivität an HO-3 nach einer Substitution an HO-2 führt. <sup>[33-38]</sup> Beim Carboxymethylderivat (- I-Effekt) wurde diese Reaktivitätserhöhung nicht gefunden. <sup>[63]</sup>

Auch entlang einer Cellulosekette (intramolekular) kann es zu Unterschieden in der Substitution kommen, vor allem da Bereiche einer Kette im amorphen, andere im kristallinen Bereich des Polymerverbandes liegen können und so eine sich unterscheidende Zugänglichkeit während der Substitution herrscht. So wurden auch blockweise Verteilungsmuster in speziellen Cellulose- und auch in Stärkederivaten gefunden.<sup>[64-67]</sup>

Schließlich können, z. B. bedingt durch Löslichkeitsunterschiede, Differenzen in der Substitution zwischen Celluloseketten mit niedrigem DP (und damit höherer Löslichkeit und Beweglichkeit) und solchen mit höherem DP existieren (intermolekular).

Jede Strukturebene für sich kann bei einem Cellulosederivat Wirkung auf die Eigenschaften ausüben und letztlich durch die Beeinflussung des Regenerationsvorganges auch für Celluloseregenerate eigenschaftsbestimmend wirken.



Abbildung 18 Strukturebenen der Substitution in Cellulosexanthogenat.

# 3.2 Methoden der analytischen Charakterisierung

Die analytische Charakterisierung bestimmt im Optimalfall alle relevanten chemischen Eigenschaften des Polymers:

- Polymerisationsgrad, Molmassenprofil und Polydispersität
- Substitutionsgrad und Substituentenverteilung
- Morphologische und übermolekulare Strukturen, intermolekulare Wechselwirkungen sowie Lösungszustände
- Nebenprodukte und Verunreinigungen

Da die Zusammensetzung der Cellulosegrundkette bekannt ist und keine Seitenketten aus Kohlenhydraten zu erwarten sind, treten Konformationsuntersuchungen in den Hintergrund. Viele Methoden geben keine genau definierten Aussagen, sondern liefern entweder nur Summenparameter oder aber einen Ergebniswert in den mehrere molekulare Größen eingehen. Oftmals ist zur genauen Charakterisierung einer Eigenschaft eine Kombination mehrerer Methoden, bzw. chemischer Modifikationen vor spektroskopischen Untersuchungen notwendig.<sup>[17, 68]</sup>

#### 3.2.1 Die wichtigsten Routinemethoden der Viskosecharakterisierung

**Substitutionsgrad,**  $\gamma$ -Zahl. In der Viskoseindustrie wird der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) traditionell als  $\gamma$ -Zahl bzw.  $\gamma$ -Wert angegeben. Die  $\gamma$ -Zahl ist definiert als die Anzahl Mole CS<sub>2</sub> auf 100 Mole Anhydroglucose, bzw. als die Anzahl der Xanthogenatsubstituenten auf 100 Anhydroglucoseeinheiten. Sie ist demnach maximal 300 und der DS ergibt sich entsprechend durch Division durch 100.

Der Substitutionsgrad kann als Summenparameter entweder über Iodtitration oder über UVbzw. IR-Spektroskopie erhalten werden. <sup>[47, 69, 70]</sup>

Kolloidchemischer Reifegrad. Die Bestimmung des Reifegrades erfolgt meist nach Hottenroth als Titration verdünnter Viskose mit einer Ammoniumchloridlösung bis zur Koagulation, oder als Salzzahl, durch Bestimmung der Grenzkonzentration einer Natriumchloridlösung, bei der Viskose jeweils gerade ausfällt. Die Bestimmung des Reifegrades, also der Neigung einer Viskose zur Koagulation in Elektrolytlösungen, in die verschiedene strukturelle und chemische Faktoren eingehen, ist relativ stark vom Experimentator abhängig und daher schwer allgemein zu vergleichen.<sup>[47, 71]</sup>

**Viskosität.** Auch in die Viskosität gehen verschiedene Faktoren wie Polymerisationsgrad, Lösungszustand und Elektrolytkonzentration ein. Die Bestimmung erfolgt bei der Viskose meist über die Fallzeit einer Kugel unter definierten Bedingungen. Die Viskositäten der Ausgangszellstoffe werden als Lösungen in Cuen in Kapillarviskosimetern über die Fließgeschwindigkeit bestimmt. <sup>[47, 72, 73]</sup>

**Trübung, Gelteilchen, Partikel.** Verunreinigungen durch Festkörper und Gelpartikel, also z. B. nicht gelöste, untersubstituierte Zellstofffasern oder mineralische Verunreinigungen werden heute weitgehend durch computergestützte Bilderkennung bestimmt. Ein Auszählen unter dem Mikroskop ist ebenfalls möglich. <sup>[47, 74, 75]</sup>

**Filtrierfähigkeit.** Die Filtrierfähigkeit wird als Filterzahl oder Filterverstopfungszahl in speziellen Vorrichtungen bei Überdruck unter genormten Bedingungen gemessen. Sie ergibt sich über die für die Filtration einer bestimmten Menge Viskose benötigten Zeit, bzw. über die in einer bestimmten Zeit erhaltene Menge Filtrat.<sup>[47, 76]</sup>

Gehalt an schwefelhaltigen Nebenprodukten. Die Nebenprodukte können titrimetrisch erfasst werden, werden heute jedoch rascher zumeist über spektroskopische Methoden durch Quantifizierung charakteristischer Banden bestimmt. Gleiches gilt für den Cellulose- und Gesamtschwefelgehalt von Viskoselösungen.<sup>[47, 48, 77, 78]</sup>

#### 3.2.2 Spezielle Methoden der Viskosecharakterisierung

**Kernresonanzspektroskopie (NMR).** Die Kernresonanzspektroskopie erlaubt zum einen die Analyse von Reaktionsabläufen bei Modellversuchen zur Xanthogenierung <sup>[56]</sup>, zum anderen ist beim Arbeiten mit <sup>13</sup>C-markierten Reagenzien auch die Analyse z. B. von Umlagerungsreaktionen an reifenden Viskosen möglich. <sup>[61]</sup>

Bei der Analyse von stabilen Cellulosederivaten spielt die NMR-Spektroskopie ohnehin eine bedeutende Rolle und eröffnet auch die Möglichkeit der Analyse von stabilisierten Viskosen, so deren Lösungszustand ausreichend ist. Die Flüssig-NMR-Spektroskopie von Polymeren ist in ihrer Aussagefähigkeit stets stark vom Lösungszustand der Probe und etwaigen Verunreinigungen abhängig. Dies kann durch teils eingeschränkte Reinigungsmethoden oder begrenzte Löslichkeiten bei Polymeren mitunter zu sehr schlecht aufgelösten Spektren führen, deren Interpretation schwierig ist. Grundsätzlich ergeben sich jedoch aus der Substitution der OH-Gruppen 2, 3 und 6 der AGU spezifische Signale, die bei guter Auflösung auch quantitativ auswertbar sind. <sup>[17, 19, 79-83]</sup> Wichtige Signale finden sich z. B. <sup>1</sup>H-NMR: H-2: 5,76 ppm, H-3: 5,50 ppm, <sup>13</sup>C-NMR: Xanthogenat-C-Atome an: C-2: 233,5 ppm, C-3: 232,9 ppm, C-6: 232,4 ppm. <sup>[61, 84]</sup>

Infrarotspektroskopie (IR) und Ramanspektroskopie (Raman). Die Substituenten der Viskose und die in der Viskose enthaltenen Nebenprodukte weisen spezifische Banden auf und können bei sorgfältiger Probenvorbereitung und bei geeignetem Material als summarische Mengenangaben erfasst werden. An stabilisierten Viskosen und anderen Cellulosederivaten können ebenfalls charakteristische Gruppen identifiziert werden, sowie Substitutionsgrade und auch Verunreinigungen ermittelt werden. Weiterhin lassen sich Lösungszustände und intermolekulare Wechselwirkungen beschreiben. <sup>[17, 48, 65, 80, 85-88]</sup> Charakteristische IR-Banden finden sich bei 1200-1050 cm<sup>-1</sup> (C=S) und 2600-2550 cm<sup>-1</sup> (-S-H). <sup>[89]</sup>

**Ultraviolettspektroskopie (UV/VIS).** Die Xanthogenatgruppe weist im UV-Spektrum bei 302 nm Absorption auf und kann so quantitativ erfasst werden. Nur relativ wenige in der Cellulosechemie sonst verwendete funktionelle Gruppen zeigen jedoch eine Aktivität im ultravioletten Bereich. Gleichwohl kann diese Technik z. B. in Kombination mit chromatographischen Verfahren ein wichtiges Hilfsmittel sein. Über UV-Mikroskopie sind auch ortsaufgelöste Analysen z. B. an Fasern möglich.<sup>[17, 77, 90-92]</sup>

**Gaschromatographie (GC).** Für die Viskoseanalytik ist diese Anwendung lediglich nach einer Überführung des Xanthogenats in eine stabilere Verbindung, z. B. Methylcellulose, und nach deren Hydrolyse zu Monomeren, Reduktion und Acetylierung zu leichtflüchtigen Alditolen möglich. Die Detektion und Identifizierung der Substanzen findet entweder direkt mit Hilfe eines Massenspektrometers statt oder erfolgt über Leitfähigkeits- oder Flammenionisationsdetektoren und Zuordnung mittels Standardsubstanzen. Die Gaschromatographie ist Bestandteil der Methylierungs-analyse. <sup>[17, 67, 80, 81, 93-95]</sup>

**Gelpermeationschromatographie (GPC, SEC).** Die Gelpermeationschromatographie an Cellulosexanthogenaten kann entweder gekühlt direkt an der frischen Lösung erfolgen, oder an gut löslichen stabilisierten Viskosen. In Kombination mit geeigneten Detektoren (Brechungsindex (RI), Vielwinkellaserlichtstreuung (MALLS), Viskosität, Fluoreszenz, UV), erlaubt sie die Trennung der Polymermoleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen und die gleichzeitige Erfassung der Substitution über die aufgetrennten Molmassefraktionen. <sup>[12, 17, 62, 92, 96-102]</sup>

#### 3.2.3 Chemische Methoden der Charakterisierung von Cellulosederivaten

Methylierungsanalyse. Die Methylierungsanalyse beruht auf einer gaschromatographischen Analyse von methylierten Zuckerbausteinen. Bei der Untersuchung von Viskosen müssen die empfindlichen Xanthogenate erst durch Methylgruppen ersetzt werden. Ein Hydrolysat des Polymers kann dann weiter analysiert werden. Dies lässt Rückschlüsse über die Verteilung der ursprünglichen Substituenten in der AGU zu. Eine weitere Möglichkeit besteht mit sog. "reductive cleavage", bei welchem die Kettenspaltung in situ mit einer Reduktion zum korrespondierenden 1,5-Anhydroglucitol und anschließender Acteylierung verbunden ist. <sup>[65, 103-110]</sup>

Analyse der funktionellen Gruppen. Für die Analyse von funktionellen Gruppen, wie z. B. Carbonyl- oder Carboxylgruppen, existieren sehr viele speziell abgestimmte Methoden. Titrimetrische und colorimetrische Methoden ermöglichen die Bestimmung von Summenparametern. Neuere Verfahren arbeiten mit einer gezielten Derivatisierung der funktionellen Gruppen mit spektroskopisch aktiven Markern, die dann bei einer anschließenden GPC-Analyse Substituentenverteilungen liefern können. <sup>[17, 97, 111]</sup>

Enzymatischer Abbau und Hydrolyse. Der enzymatische Abbau von Cellulosederivaten, z. B. von stabilisierten Viskosen mit Hilfe von z. B. Endoglucanasen, eröffnet eine sehr milde Möglichkeit zur Verringerung des DP. Teilweise ist ein Abbau auch an Derivaten mit empfindlicheren Seitengruppen ohne Veränderung des Substitutionsmusters möglich. Durch die sehr spezifische Wirkungsweise von Enzymen ist die Spaltbarkeit einer glycosidischen Bindung oftmals von der Substitution benachbarter Monomere abhängig, wodurch die Methode bei hoher Substitution versagt. Durch die erzielbaren Spaltungsmuster und Verschiebungen der Substitution innerhalb der Molmassenverteilung, sind Rückschlüsse auf die Substitution des Ausgangsmaterials möglich. Ähnliche Möglichkeiten bietet die etwas aggressivere Variante einer partiellen chemischen Hydrolyse. Durch beide Methoden kann auch die Löslichkeit des Polymers verbessert werden, was für bestimmte Untersuchungen von großer Wichtigkeit sein kann. <sup>[81, 112-115]</sup>

## 3.3 Zusammenhänge Struktur - Eigenschaft

Die Eigenschaften von cellulosischen Produkten werden durch viele verschiedene, miteinander oftmals wiederum in Beziehung stehenden Strukturparameter beeinflusst. Bei Cellulosederivaten sind der Substitutionsgrad und der Polymerisationsgrad die wichtigsten Größen. In die resultierenden Eigenschaften gehen jedoch nicht nur diese absoluten Größen ein. Die Verteilung der Substituenten entlang der Polymerkette und zwischen Ketten verschiedener Länge hat unter anderem einen starken Einfluss auf die Kristallinitätseigenschaften des Polymers. Verschiedene Molmasseverteilungen können bei gleichem durchschnittlichem Polymerisationsgrad zu sehr unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften führen. Die Art der Substituenten und des DS bestimmen unter anderem die Hydrophilie des Polymers. Auch bei regenerierten Celluloseprodukten kann die Art und Verteilung der vorangehenden Substitution durch die Möglichkeiten zur Orientierung der Celluloseketten Einfluss auf den Regenerationsprozess und damit auf das Produkt haben. Gleiches gilt wiederum für den Polymerisationsgrad.

Die mit einer Änderung des Substitutionsgrades einhergehenden Eigenschaftsmodifikationen sind nur selten linear. Gerade bei niedrigen Substitutionsgraden sind die Änderungen zu den Eigenschaften des Ausgangspolymers meist überproportional. Der Einfluss solcher geringfügiger Substitutionen auf weitere Reaktionen wurde bereits besprochen (siehe Seite 28). Bereits sehr geringe unbeabsichtigte Modifikationen des Cellulosegrundkörpers, z. B. durch die Einführung von oxidierten Gruppen während der Kochung und Bleiche des Zellstoffs, führen für die weitere Verarbeitung und die Produkteigenschaften zu merklichen Veränderungen. <sup>[2, 112, 116]</sup>

# AUFGABENSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Substituentenverteilung bzw. der Substitutionsmuster in Cellulosexanthogenat. Der Substitutionsgrad von Cellulosexanthogenaten wird zwar routinemäßig bestimmt, doch die Verteilung der Substituenten innerhalb der Anhydroglucoseeinheit, entlang und zwischen den Celluloseketten, hat entscheidenden Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften der Viskose, wie auch nach der Regeneration zur Cellulosefaser auf die Produkteigenschaften der Viskosefasern. Die Verteilung der sehr instabilen Xanthogenatgruppen im Makromolekül der Cellulose kann bislang jedoch durch die Instabilität der Xanthogenatgruppen nur sehr unzureichend bestimmt werden.

Um diese Einschränkungen in der Analytik von Viskosen zu überwinden, sollten ausgehend von einem stabilen Derivat des Cellulosexanthogenats Methoden gefunden werden, um die Verteilung der Substituenten auf die verschiedenen Strukturebenen des Polymers zu erfassen.

Über die Entwicklung einer Methylierungsanalyse sollte die Substituentenverteilung innerhalb der Anhydroglucoseeinheit nicht nur als Summenparameter, sondern den OH-Gruppen direkt zugeordnet zugänglich werden.

Die Größenausschlusschromatographie sollte so entwickelt werden, dass das routinemäßige Erfassen von Substituentenverteilungen möglich ist. Die an Modellsubstanzen entwickelten Reaktionen sollten auf das polymere System übertragen werden.

Durch Untersuchungen der stabilisierten Cellulosexanthogenate in einem geeigneten GPC-System sollte die Substituentenverteilung mit der Molmassenverteilung korreliert werden können, um Verteilungsmuster über verschiedene Kettenlängen und deren Änderung während der Viskosereife verfolgen zu können.

Um diese Ziele zu erreichen, musste eine geeignete Stabilisierungsreaktion gefunden werden, die im Weiteren die Entwicklung einer Methylierungsanalyse erlaubt, und auch ausreichende Stabilität für spektroskopische sowie chromatographische Untersuchungen bietet.

Die Stabilisierung der Viskosen sollte auch andere spektroskopische Untersuchungen, z. B. NMR-Spektroskopie ermöglichen.

35

# **SPEZIELLER TEIL - ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

# 4 Viskosestabilisierung

Cellulosexanthogenat stellt durch die hohe Empfindlichkeit der Xanthogenatgruppe gegenüber Wärme und pH-Wertschwankungen ein sehr instabiles System dar. Selbst bei - 80 °C kommt es mit der Zeit im Cellulosexanthogenat der Viskose zum Verlust von Substituenten und damit zu einer Veränderung der Eigenschaften, insbesondere des Substitutionsgrades und der Substituentenverteilung. Instrumentellen und chemischen Analysen, welche oft bei erhöhten Temperaturen oder in ungünstigem chemischem Milieu arbeiten, ist Viskose daher kaum ohne der Beeinträchtigungen zugänglich. Eine Stabilisierung Viskose, respektive des Cellulosexanthogenats, um es gegenüber äußeren Einflüssen unempfindlicher zu machen und sekundäre Reaktionen zu ermöglichen, ist deshalb notwendig.

Da die Analytik an Polymeren grundsätzliche Schwierigkeiten, andere Herangehensweisen als bei Monomeren erfordert und oftmals eine schnelle Kontrolle von Reaktionsverläufen nicht möglich ist, wurde zur Entwicklung der Stabilisierungsreaktion und der weiteren Reaktionen zunächst auf Modellsubstanzen zurückgegriffen.

Da Anhydroglucose die Wiederholeinheit der Cellulose darstellt, wäre die Wahl von Glucose als Modellsubstanz nahe liegend. Glucose bietet aber zu viele freie Hydroxylgruppen mit unterschiedlichen Reaktivitäten, so dass stets bei Reaktionen Gemische zu erwarten sind. Das gleiche gilt auch für das Methylglucosid. Das 1,4-Dimethylglucosid wiederum ist zwar mit seinen drei möglichen Substitutionspunkten und der mit den Methylgruppen imitierten Kettenverlängerung grundsätzlich als Modell für Cellulose sehr gut geeignet, jedoch aufwendig in der Synthese und daher nur bei speziellen Fragestellungen gerechtfertigt.<sup>[108]</sup>

Als Modellsubstanz wurde schließlich *trans*-1,2-Cyclohexandiol **1** gewählt. Es verfügt über nur zwei Hydroxylgruppen, was die Aufreinigung von monosubstituierten Derivaten für weitere Reaktionen erleichtert. Da stets nur die Orthogonalität von zwei verschiedenen Substituenten bzw. Reaktionen zueinander geprüft werden musste, war die Bifunktionalität ausreichend. Zwar unterscheiden sich die zwei Hydroxylgruppen von *trans*-1,2-Cyclohexandiol nicht in ihrer Reaktivität, der aliphatische Charakter der Verbindung und die *trans*-Stellung der Hydroxylgruppen sind jedoch ebenso bei der Anhydroglucose zu finden.

Die Stabilisierung von Viskosen wurde bereits durch Fink und Treiber<sup>[49, 50]</sup> in die Viskoseanalytik eingeführt. Die Stabilisierung erfolgte in diesen Fällen mit *N*,*N*-Diethylchloracetamid. Die Stabilität und Löslichkeit dieser Organoxanthogenate war jedoch beschränkt.

Im Zuge des Projektes wurde eine Reihe verschiedener Stabilisierungsreagenzien untersucht. Dabei wurde der Grad der Derivatisierung der Xanthogenatgruppen in Viskose dadurch untersucht, dass der  $\gamma$ -Wert der zur Stabilisierung verwendeten Viskosen mit dem Substitutionsgrad der stabilisierten Viskosen ins Verhältnis gesetzt wurde.

Das beste Ergebnis erzielten dabei Stabilisierungsreaktionen mit N-Methyl-Nphenyliodacetamid **2** und Allylbromid **4** mit jeweils nahezu vollständiger Derivatisierung. <sup>[108, 117]</sup>

Iodacetamide werden in der Proteinchemie für die Alkylierung von Cysteinresten häufig angewandt und eine entsprechende Eignung zur Derivatisierung von Xanthogenaten war daher nahe liegend. <sup>[118-120]</sup>

Diese beiden Stabilisierungsreagenzien, deren Derivate im Weiteren kurz als Anilid- und Allylderivat bezeichnet werden, wurden anschließend für sämtliche Untersuchungen verwendet.

Die Stabilität einiger Modellsubstanzen wurde zu Beginn des Projektes bestimmt. Danach zeigt sich dass **3** in einem pH-Bereich von 2,0 - 9,0 (in MeOD) stabil ist und Zersetzung erst ab 100 °C (in DMSO-d6) eintritt.<sup>[121]</sup>

Da das Anilidderivat gegenüber dem Allylderivat gewisse Vorteile bei der Verarbeitung und der Haltbarkeit unter den Bedingungen des Endoglucanaseabbaus zeigte, wurde schließlich fast nur noch mit ersterem gearbeitet. Die Reaktionsschemata für die Modellsubstanzen bzw. für die Viskosederivate sind in Abbildung 19 und Abbildung 20 wiedergegeben.



Abbildung 19 Xanthogenierungs- und Stabilisierungsreaktion mit *N*-Methyl-*N*-phenyliodacetamid und Allylbromid am Modell *trans*-1,2-Cyclohexandiol.



Abbildung 20 Stabilisierungsreaktion mit *N*-Methyl-*N*-phenyliodacetamid und Allylbromid an Viskose. Die Xanthogenatgruppe kann dabei auch an Position 2 oder 3 stehen.

Die Reaktionen zum stabilisierten Derivat verlaufen schnell, vollständig und unkompliziert. Bei der Herstellung der Modellsubstanz wird direkt nacheinander in Form einer Eintopfreaktion die Xanthogenierung mit Natriumhydrid und Kohlenstoffdisulfid und die eigentliche Stabilisierungsreaktion mit den jeweiligen Reagenzien *N*-Methyl-*N*-phenyliodacetamid **2** und Allylbromid **4** in THF durchgeführt.

Bei der Stabilisierung von Viskosen entfällt selbstverständlich die Xanthogenierung, die Stabilisierungsreaktion ist in diesem Fall aber nach einer Entfernung der Nebenprodukte über OH-Ionentauscher und pH-Korrektur im wässrigen Milieu möglich. Das feste N-Methyl-N-phenyliodacetamid 2 muss lediglich vorher in DMF gelöst werden und der verdünnten Viskoselösung zugegeben werden. Da sämtliche Schritte unter Eiskühlung möglich sind und bis zur eigentlichen Stabilisierung nicht mehr als 30 Minuten vergehen, ist davon auszugehen, dass währenddessen temperaturbedingt keine signifikanten Veränderungen im Substitutionsmuster auftreten. Das aus dem Polymer erhaltene Produkt ist ein nahezu weißes Pulver, welches problemlos dosierbar ist und sich gekühlt lagern lässt. Es ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMAc, DMF löslich und in anderen wie Pyridin und THF stark quellbar, so dass weitere Reaktionen homogen ablaufen können.

Die Struktur des Feststoffs ist wesentlich von der Aufreinigung des stabilisierten, sehr fein fallenden Polymers abhängig. Es ist unbedingt darauf zu achten bei der Reinigung einen kontinuierlichen Lösungsmittelaustausch zu gewährleisten, ohne dass der Filterkuchen austrocknet. Sonst besteht die Gefahr der Bildung von sehr harten, verhornten Strukturen, die nur schwer wieder in Lösung gehen. Durch ein Umfällen des Polymers über Lösen in DMAc und Fällen in einem Gemisch aus gleichen Volumina Hexan und Ethylacetat erhält man ein wieder leichter lösliches Produkt mit größerer Partikelgröße, höherem Volumen und verbesserter Textur und erzielt eine zusätzliche Entfernung von Resten des Stabilisierungsreagenz.

Der in **3** vorhandene aromatische Ring im Stabilisierungssubstituenten ermöglicht durch seine UV-Absorptionseigenschaften eine gezielte Detektion z. B. bei der Größenausschlusschromatographie im Aromatenbereich bei 284 nm. Wie in Kapitel 5.5 noch gezeigt wird, ermöglicht dies die Erstellung von Substitutionsprofilen über die Molmassefraktionen.

# 5 Größenausschlusschromatographische Untersuchungen

Während relativ viele, vor allem frühe Arbeiten über die Substituentenverteilung zwischen den Hydroxylgruppen der AGU im Cellulosexanthogenat zu finden sind <sup>[26, 52, 57, 59, 61, 62, 122-124]</sup>, beschäftigen sich nur sehr wenige Arbeiten mit der Verteilung der Substituenten über die Molmassefraktionen. Untersuchungen hierzu liegen von Fischer et al. <sup>[62, 122, 123]</sup> vor, wobei mit speziell präparierten Laborviskosen ohne Stabilisierung in gekühlten wässrigen GPC-Systemen gearbeitet wurde. Die Autoren finden ungleichmäßige Verteilungen mit höheren Substitutionsgraden im niedermolekularen Bereich, aber eine gleichmäßige Abnahme des Substitutionsgrades während der Reife.

Die neuen, unter 4 beschriebenen Stabilisierungen mit N-Methyl-N-phenyliodacetamid 2 und Allylbromid 4 liefern in DMSO, THF und DMAc ausreichend lösliche Derivate, womit eine Untersuchung in GPC-Systemen möglich wurde. Wegen der hohen Beständigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen bis ca. 100 °C ist dabei keine spezielle Kühlung des Systems notwendig und die Probenvorbereitung kann normalen Standardroutinen entsprechen.

# 5.1 GPC-System

Das für die Untersuchungen verwendete modifizierte GPC-System 1 ist in Abbildung 21 wiedergegeben. Es entspricht im Wesentlichen dem bei Schelosky et al. <sup>[98]</sup>, Röhrling et al. <sup>[97, 125]</sup>

und Potthast et al. <sup>[28]</sup> beschriebenen System, wobei jedoch zwischen dem Mehrwinkellaserlichtstreudetektor (MALLS) und dem Brechungsindexdetektor (RI) ein UV-Detektor geschaltet ist. Dieser erlaubt die Ermittlung der Substituentenverteilung parallel zur Molmassenverteilung.

Der für das System verwendete Eluent DMAc/LiCl (0,9 % m/v) gewährleistet eine gute Löslichkeit der Polymere und erlaubt durch die spektroskopischen Eigenschaften des DMAc mit einem UV-Cut von 270 nm eine Detektierung des UV-Signals des Substituenten bei 284 nm.

Das GPC-System 2, welches während des Forschungsaufenthalts in Hamburg verwendet wurde, arbeitet mit dem gleichen Lösungsmittelsystem, jedoch mit anderem Säulenmaterial (PFG Pro 100 Å und 300 Å) und zeigt daher eine etwas andere Trennungscharakteristik als das System 1 (PL gel mixedA LS). Die hochmolekularen Fraktionen werden hier weniger gut aufgelöst, dafür besteht eine bessere Auflösung im niedermolekularen Bereich. Außerdem ist dieses System mit einem Viskosimeter ausgestattet, wodurch vor allem bei den enzymatisch abgebauten Proben direkte Rückschlüsse auf die Lösungseigenschaften möglich waren. Details zu den GPC-Systemen sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Im underivatisierten Zustand oder bei fehlendem aromatischem Anteil des Substituenten ist bei Viskose ebenfalls eine spezifische UV-Detektierung über die Xanthogenat-Absorption bei 302 nm möglich. Gleichwohl verbessert vor allem der Anilid-Substituent das S/N (signal-to-noise) des Lichtbrechungssignals aufgrund der höheren Masse des Moleküls.



Abbildung 21 Schema des GPC-Systems 1 zur Analyse von stabilisierten Viskosen.

#### 5.2 Einfluss der Substitution auf die Trennung

Um festzustellen in wieweit die Substitution der stabilisierten Viskosen das Verhalten während der Trennung über Größenausschlusschromatographie beeinflusst, z. B. ob es dabei zur Diskriminierung bestimmter Anteile, etwa durch Adsorption an die Trennungsmatrix kommt, wurden mögliche Verschiebungen im Elutionsmuster untersucht.

Dazu wurden die zwei anilidstabilisierten Viskoseproben (Viskose1 und Viskose2) mit den durch Präzipitierung in Eisessig aus den entsprechenden unstabilisierten Viskosen gewonnenen Cellulosen verglichen.

Abbildung 22 ist zu entnehmen, dass die jeweils korrespondierenden Kurven lediglich auf der logarithmierten Molmasseachse verschoben sind. Die Verschiebung entspricht dabei etwa der Massezunahme durch die Xanthogenierung und Stabilisierung. Die Elutionsmuster stimmen dabei sehr gut überein, was zeigt, dass es zu keinen signifikanten Diskriminierungen bei der Trennung kommt und dass die Stabilisierungsreaktion vollständig und verlustlos abläuft.

Die typische bimodale Verteilung der Viskose 2 bleibt erhalten und auch im niedermolekularen Bereich ist eine ausreichende Trennung gewährleistet. Aggregate sind nicht feststellbar. Ausgewählte Eigenschaftswerte der vermessenen Polymere sind in Tabelle 2 wiedergegeben.



Abbildung 22 Molmasseverteilung von anilidstabilisierten und von gefällten Proben von Viskose 1 und 2.

Probe	Mw	Mn	PDI	DS
	kg/mol	kg/mol		
Viskose 1	228,2	76,82	2,97	0,39
Viskose 1 regeneriert	74,13	27,71	2,67	-
Viskose 2	600,7	106,1	5,66	0,56
Viskose 2 regeneriert	214,4	53,99	3,97	-

Tabelle 2Ausgewählte Eigenschaften der stabilisierten und der gefällten Viskosen aus der GPC-<br/>Bestimmung, DS konventionell bestimmt (Fa. Lenzing AG).

#### 5.3 Löseverhalten

Größenausschlusschromatographisch wurden anilid- und allylstabilisierte Proben von Viskose 1 auf ihr Löseverhalten hin untersucht. Dazu wurden sie jeweils für eine bzw. zwei Stunden gelöst und anschließend filtriert und vermessen. Die GPC-Elutionsprofile in Abbildung 23 zeigen beim Anilidderivat nur ein geringfügig verändertes RI-Signal mit einer leicht erhöhten Gesamtmenge für die innerhalb von zwei Stunden gelöste Probe gegenüber der eine Stunde gelöste Probe.

Die allylderivatisierten Proben zeigen dem gegenüber ein stärker abweichendes Profil. Bei der zwei Stunden gelösten Probe fehlt der Peak bei 13,5 ml, hingegen bildet sich bei 14 ml ein vorher nicht vorhandener Peak aus.

Da die Trennleistung der verwendeten Säulen im hochmolekularen Bereich nicht ausreicht, ist eine Erklärung für das Signal bei 14 ml schwer zu finden, zumal dieses bei weiteren Messungen dieses Ausgangsstoffes auf dem GPC-System 1 wiederum fehlt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein Artefakt. Änderungen waren insgesamt eher in der hochmolekularen Schulter zu erwarten.

In der Literatur sind zwar vielfach Löseprozeduren mit Voraktivierungen oder Probleme durch oxidativen Abbau während des Lösens beschrieben, konkrete Zeitangaben fehlen jedoch zumeist. <sup>[92, 126-128]</sup>



Abbildung 23 GPC-Elutionsprofile zum Vergleich von Anilid- und Allylstabilisierung und zum Lösungsverhalten der Ausgangsstoffe bei 1- und 2-stündigem Lösen, GPC-System 2.

In Abbildung 24 sind die entsprechenden relativen Wiederfindungsraten (bezogen auf ein leichtlösliches enzymabgebautes Präparat) wiedergegeben. Die Unterschiede sind nicht besonders groß, mithin teilweise in der Messgenauigkeit, was der leicht niedrigere Wert der während zwei Stunden gelösten allylstabilisierten Viskose 1 gegenüber der während einer Stunde gelösten Probe andeutet.



Abbildung 24 Relative Wiederfindungsrate der anilid- und allylstabilisierten Proben von Viskose 1 bei ein- und zweistündigem Lösen.

## 5.4 Brechungsindexinkrement

Eine exakte Molmassebestimmung mittels Lichtstreuung ist von der Verwendung eines korrekten Brechungsindexinkrements (dn/dc) abhängig. Das Brechungsindexinkrement ist jedoch seinerseits unter anderem von der Art und dem Grad der Substitution eines Polymers abhängig, so dass eine Bestimmung der Abhängigkeit des Wertes vom DS erforderlich schien.

Werden entsprechende Bestimmungen im Lösungsmittel DMAc/LiCl (0,9 % m/v) durchgeführt, so ist der Effekt des Salzes auf den Wert des dn/dc ca. dreimal größer als der Einfluss der eigentlichen Probe. Cellulosexanthogenate, andere teilsubstituierte Cellulosederivate und Cellulose selbst besitzen durch die verfügbaren freien Hydroxylgruppen einen polyelektrolytischen Charakter. Sie verursachen Lithiumionengradienten durch bevorzugte Anlagerung von Ionen um die Polymerketten und damit verbundene Verarmung des restlichen Eluenten an diesen. Dadurch kann sich der Brechungsindex in der Nähe der Moleküle stark ändern und eine korrekte Bestimmung des Brechungsindexinkrements wird erschwert.

Um diesen Effekt zu eliminieren werden die Proben normalerweise entweder vor der Messung dialysiert oder es wird in einem GPC-System eine 100 %-ige Wiederfindung angenommen. Während erstere Methode sehr aufwändig ist, ist beiden Methoden das Problem der vollständigen Rückgewinnung der Substanz zueigen, welche vor allem bei der Ermittlung über ein GPC-System kaum möglich ist und von vielen Faktoren, z. B. der Konditionierung der Säulen und ihrem Alter abhängen.

Bei der vorliegenden Fragestellung ging es in erster Linie nur um eine Abschätzung des Einflusses des Substitutionsgrades auf das Brechungsindexinkrement. Daher wurde auf ein relativ einfach zu bewerkstelligendes offline-Verfahren (Batch-Methode) für die Ermittlung des Brechungsindexinkrements zurückgegriffen, auch wenn dies mit oben beschriebenen Problemen behaftet ist.

Dazu wurde am RI-Detektor über eine Konzentrationsreihe mit einer wässrigen Natriumchloridlösung, für die das korrekte Brechungsindexinkrement bekannt ist, die Gerätekonstante ermittelt. Anschließend wurde eine entsprechende Konzentrationsreihe der Polymerlösungen im GPC-Laufmittel vermessen und auf das Brechungsindexinkrement zurückgerechnet. Das Brechungsindexinkrement dn/dc stellt die Steigung einer Kurve im Diagramm aus Brechungsindexänderung dn und Konzentrationsänderung dc dar. Es muss also angenommen werden, dass die Brechungsindexänderung der Eichsubstanz und des Polymers gleich ist. <sup>[129, 130]</sup>

Beide stabilisierten Viskosen, Viskose 1 mit einem DS von 0,39 und Viskose 2 mit einem DS von 0,56 lieferten dabei zu dem Wert für Cellulose sehr ähnliche Werte. Der Wert für Viskose 1 lag bei 0,091 ml/g, der für Viskose 2 bei 0,093 ml/g, während der Wert für reine Cellulose bei 0,095 ml/g lag. Die so ermittelten Werte lagen sowohl für die Cellulose als auch für die Viskoseproben durch die oben erwähnten Effekte insgesamt zu niedrig. Es wird jedoch deutlich, dass der Einfluss des Substitutionsgrades im relevanten Bereich von DS 0,4 bis 0,6 mit ca. 2 % sehr niedrig ist. Dies erklärt auch, warum in der Literatur bei der Untersuchung von Cellulosederivaten unterschiedlichen Substitutionsgrades mit GPC-Systemen die Änderung des Brechungsindexinkrements im Allgemeinen vernachlässigt wird.



Abbildung 25 Eichgeraden für die *dn/dc*-Bestimmung von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2.

Schelosky et al. <sup>[98]</sup> bestimmten den Wert für Cellulose im hier verwendeten Eluenten für GPC-Untersuchungen zu 0,136 ml/g. Da sich die durch verschiedene Substitutionsgrade verursachten Inkrementunterschiede als sehr gering herausstellten, wurde in den weiteren Untersuchungen mit diesem Wert gerechnet.

# 5.5 Substitutionsgrad über Molmasseverteilung

Die spezifischen spektroskopischen Eigenschaften des Anilidsubstituenten, seine Detektierbarkeit im UV-Bereich bei 284 nm, erlauben es über die Trennung im GPC-System mit

der Aufnahme eines Molmasse- und eines UV-Profils eine Substituentenverteilung über die Molmasseverteilung zu errechnen.



Abbildung 26 UV-Spektren von anilidstabilisierter Viskose 2 und der anilidstabilisierten Modellsubstanz 3 mit dem Hauptpeak im Bereich 284 nm, gemessen in DMAc; Schwankungen im Signal vor 270 nm sind auf dessen Eigenabsorption zurück zu führen.

Das aufgenommene UV-Signal bedarf dabei einer Kalibrierung. Dies kann durch Polymerproben mit einem bekannten Substitutionsgrad erfolgen. Zunächst wurde jedoch versucht eine Kalibrierung mit Hilfe von niedermolekularen Modellsubstanzen durchzuführen. Eine geeignete Kalibriersubstanz sollte Dithiocarbonsäure-O-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester-S-[(N-methyl-Nphenyl-carbamoyl)-methyl]-ester 3 darstellen, die sehr ähnliche spektrale Eigenschaften im UV-Bereich wie die anilidstabilisierten Viskosen besitzt (siehe Abbildung 26). Die Substanz ist im GPC-Eluenten löslich und kann in unterschiedlicher Verdünnung zur Erstellung einer Kalibriergeraden verwendet werden. Die Elutionszeit der Polymerproben im GPC-System ist etwa 5-mal länger als jene der monomeren Kalibriersubstanz 3. Dies führt dazu, dass die Verteilung der Modellsubstanz wesentlich enger ist und bei Flächengleichheit im Chromatogramm der UV-Peak der Kalibriersubstanz 3 außerhalb des dynamischen Bereichs des Detektors liegen kann und deshalb nicht integrierbar ist. Um dies zu vermeiden wurden 75 µl Proben gleicher Konzentration mit kurzem zeitlichem Abstand eingespritzt und gemeinsam integriert, um insgesamt auf die gewünschte Gesamtstoffmenge zu kommen und das Elutionsprofil des Polymers, wenn auch durch die längere Retentionszeiten bei längeren Laufzeiten, grob nachzubilden (siehe Abbildung 27).



Abbildung 27 Elutionsprofil der als Kalibriersubstanz eingesetzten niedermolekularen Modellsubstanz 3 bei 5-maliger Einspritzung und Eichgerade.

In Bezug auf eine korrekte Berechnung der Verteilung des Substitutionsgrades über die Molmasse ist eine sehr genaue Bestimmung des Versatzes zwischen RI- und UV-Detektor im GPC-System notwendig. Wird die Verzögerung zwischen den Detektorsignalen nicht korrekt bestimmt, kommt es zu einer scheinbar ungleichmäßigen, schiefen Verteilung, da das UV-Signal nicht korrekt mit dem RI-Signal korrespondiert.

Das UV-Integral der Modellsubstanz sollte zur Stoffmenge des Substituenten in Bezug gesetzt werden. Damit sollte aus dem UV-Integral der stabilisierten Viskose die Masse an Substituent, und durch Subtraktion von der Gesamtmasse die Masse der Cellulosegrundkette bestimmt werden. Aus den Massen von Substituent und Cellulose sollten dann die entsprechenden Stoffmengen und das Stoffmengenverhältnis der beiden zueinander ermittelt werden, welches den DS darstellt. Bei summarischer Rechnung über den gesamten Integrationsbereich sollte sich so der DS der Gesamtprobe ergeben.

Praktisch ist das Ergebnis einer solchen Rechnung jedoch stets zu gering, weshalb bei den Substituentenprofilen die Ergebnisse aus herkömmlichen γ-Zahl-Bestimmungen herangezogen wurden. In Tabelle 3 sind Substitutionsgrade aus offline UV-Messungen der anilidstabilisierten Viskosen und aus einer Standardbestimmung gegenüber gestellt.

Dasselbe Phenomen trat auch bei einer direkten Messung des γ-Wertes über UV-Spektroskopie mit einem Photometer auf. Dabei wurden Lösungen der anilidstabilisierten Viskosen in einem entsprechenden Lösungsmittel (DMAc) vermessen und das System vorher wie beim GPC-System beschrieben mit der monomeren Modellsubstanz mit einer Konzentrationsreihe eingeeicht. Die so erhaltenen Ergebnisse waren in ihrer Relation zueinander schlüssig, jedoch war der erhaltene DS insgesamt zu niedrig. <sup>[108, 117]</sup> Der Grund für diese Abweichung wurde letztlich in der Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  von der Molmasse des Polymers gefunden <sup>[89, 101, 131, 132]</sup>. Nach Mori und Barth <sup>[101]</sup> besteht diese Abhängigkeit nur bis zu einem Molgewicht von ca. 1000 g/mol, danach tritt bei einer Veränderung der Molmasse keine Änderung des Koeffizienten mehr auf.

Die Modellsubstanz 3 besitzt jedoch nur eine Molare Masse von 339,48 g/mol. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten zwischen Modellsubstanz und Polymer. Durch die relative Nähe der Substituenten im Polymer zueinander resultieren unvermeidlich elektromagnetische Wechselwirkungen, welche eine Veränderung des Extinktionskoeffizienten e gegenüber einer Monomerlösung bewirken, bei welcher die Abstände der Substituenten durch die Verdünnung der Lösung beeinflusst werden können. Dies bedeutet, dass zu einer korrekten Eineichung zunächst die molaren Extinktionskoeffizienten von Modellsubstanz und einem Polymer mit bekanntem Substitutionsgrad über das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

ermittelt werden müssen. Für die Modellsubstanz ist dies einfach zu bewerkstelligen, es ergibt sich ein molarer Extinktionskoeffizient von ca. 115000 l·cm·mol<sup>-1</sup>. Bei der Ermittlung des Extinktionskoeffizienten für dieselbe aktive Gruppe am Polymer muss als externe Eichung der genaue Substitutionsgrad bekannt sein. Aus dem Substitutionsgrad kann über die molare Masse des Substituenten dann die molare Konzentration des Substituenten errechnet werden. Diese ist wieder in obige Gleichung einzusetzen und nach dem molaren Extinktionskoeffizienten aufzulösen. Im Falle von Viskose 1 ergibt sich in diesem Fall ein Wert von ca. 87000 l·cm·mol<sup>-1</sup>. Setzt man die ermittelten Werte nun ins Verhältnis und korrigiert damit den ermittelten DS, so ergibt sich ein Wert von 0,37, eine Abweichung von ca. 7 % gegenüber dem alternativ ermittelten  $\gamma$ -Wert. Bei Viskose 2 nimmt  $\varepsilon$  einen Wert von ca. 102000 l·cm·mol<sup>-1</sup> an, wodurch sich ein korrigierter DS von 0,52 und ein Fehler von ca. 5 % ergibt. Theoretisch sollte aber die Abhängigkeit von der Molmasse nur bis etwa 1000 g/mol gehen, wodurch für beide stabilisierten Viskosen der gleiche molare Extinktionskoeffizient zu erwarten wäre.

Wodurch diese Diskrepanz zu erklären ist bleibt unklar und macht eine Eichung im System selbst sehr schwierig. Hinzu kommen noch unterschiedliche DS-Werte bei Messungen in reinem DMAc und mit einem Zusatz von Lithiumchlorid.

Da über NMR-Untersuchungen an acetylierten, anilidstabilisierten Viskosen korrekte DS-Werte ergab, kann geschlossen werden, dass die Substitution der Xanthogenatgruppen quantitativ

verläuft, sind andere Effekte für diese Abweichung anzunehmen. Eine Möglichkeit liegt in Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, welches offensichtlichen Einfluss auf die Absorption hat. Die Konzentration der Lösung ist bei der UV-Messung mit ca. 0,1 mg/ml sehr gering, höhere Konzentrationen führen zu einer Übersättigung des Detektors. So geringe Konzentrationen erhöhen naturgemäß den Einfluss des Lösungsmittels.

De		FT-IR-		
	DMAc/LiCl	DMAc	ε-korrigiert	Messung
Viskose 1	0,28	0,17	0,37	0.40
Viskose 1 filtriert	0,27	0,15		0,40
Viskose 2	0,46	0,36	0,52	0.55
Viskose 2 filtriert	0,42	0,35		0,55

# Tabelle 3Substitutionsgrade über UV-Messung an den anilidstabilisierten Viskosen in DMAc bzw.DMAc/LiCl (0,9 % w/v) und über FT-IR-Messung (Lenzing AG) an den frischen<br/>Viskosen ermittelt.

Werden die Molmasse- und die UV-Kurven selbst zueinander in Bezug gesetzt, so kann das DS-Profil ermittelt werden. Dazu werden die zur Polymerkonzentration (AUX1, in g/l) und zur Substituentenkonzentration (UV, AUX2, in mol/l) proportionalen Gerätesignale AUX1 und AUX2 basislinien- und versatzkorrigiert. Aus Volumen und M<sub>w</sub>-Werten ergibt sich die lineare Beziehung V zu log(M<sub>w</sub>), womit AUX1 und AUX2 zu M<sub>w</sub> in Beziehung gesetzt sind.

AUX1 und AUX2 werden gegen  $M_w$  aufgetragen und die jeweiligen Flächenintegrale bestimmt. Division durch diese Flächenintegrale normiert AUX1 und AUX2. Es werden Zahlenwerte in der Einheit mol/g erhalten. Die differentielle Molmasse ergibt sich aus den normierten AUX1-Werten gegen  $M_w$ . AUX1 mit der injizierten Masse multipliziert, ergibt die Stoffmenge in mol (AUX1<sup>\*</sup>). AUX1<sup>\*</sup> zu  $M_w$  liefert die entsprechende Verteilung.

Ebenso wird mit AUX2 verfahren, welche mit der Substituentenmenge multipliziert wird und die Einheit  $mol^2/g$  (AUX2<sup>\*</sup>) erhält. AUX2<sup>\*</sup> zu M<sub>w</sub> liefert auch hier die entsprechende Verteilung.

Die Division der beiden so erhaltenen Verteilungen liefert den DS, wobei jedoch vorher die Stoffmengenverteilung der Cellulose aus AUX1<sup>\*</sup> mit der durchschnittlichen Molmasse einer Monomereinheit (Molmasse einer Anhydroglucoseeinheit und anteilige Molmasse des Substituenten) multipliziert werden muss, um ebenfalls die Einheit mol<sup>2</sup>/g zu erhalten.

Vereinfacht kann der DS auch über die normierten Ausgangssignale AUX1 und AUX2 mit dem Substituentengehalt in mol/g erhalten werden:

$$DS = \frac{(norm.Aux2 \cdot Gesamtsubstituentenmenge[mol])}{\left(\frac{norm.Aux1 \cdot Gesamtmenge[g]}{Molmasse(AGU)}\right)}$$

$$= \frac{norm.Aux2}{norm.Aux1} \cdot Molmasse(AGU) \cdot Substituent engehalt[mol/g]$$

Wird der DS nun gegen M<sub>w</sub> aufgetragen, so erhält man die gewünschte Beziehung.<sup>[129]</sup>

Da die UV-Signalwerte bei der Erstellung durch die massenspezifischen Signale dividiert werden, kommt es am Anfang und am Ende des Elutionspeaks zu starken Schwankungen, da hier das Massesignal durch die Limitierung des Detektors relativ klein ist und die Werte nahe Null liegen. Bei der Interpretation der DS-Kurve ist daher stets der Massebezug zu beachten und gegebenenfalls sind Werte am Rande der Verteilung zu ignorieren.<sup>[129]</sup>

Für die genaue Bestimmung des Detektorversatzes war die Verwendung einer sehr eng verteilten Probe, die auch ein UV-Signal liefert, notwendig. Hierfür wurde ein 30 kDa Polystyrenstandard gewählt.

In der Literatur sind, wie bereits erwähnt, nur sehr wenige Arbeiten von Fischer et al. <sup>[62, 100, 122, 123]</sup> bekannt, welche den Xanthogenatsubstitutionsgrad über die Molmassenverteilung bei Viskosen mit Größenausschlusschromatographie untersuchen. Dabei wurden unsubstituierte Laborviskosen in einem Natriumhydroxid-Eluenten vermessen.

In diesen Arbeiten wurden stets deutliche Inhomogenitäten bei der Substitution über die Molmassefraktionen beschrieben, wobei die niedermolekularen Fraktionen erheblich stärker substituiert sind als die hochmolekularen Probenanteile. Bei Fischer et al. <sup>[62]</sup> finden sich diesbezüglich auch Versuche zur Nachreife von Viskosen und den dabei zu beobachtenden Substitutionsänderungen.

Entgegen der Hypothese von Lyselius und Samuelson <sup>[55]</sup>, nachdem es zwischen den Molmassefraktionen während der Nachreife zu einem Ausgleich des Xanthogenatgruppengehaltes kommt, finden die Autoren bei den zusätzlich nachgereiften Proben ein Absinken des Xanthogenatgruppengehaltes über die gesamte Molmasseverteilung.

Bei den eigenen Untersuchungen wurden Viskose 1 und Viskose 2 zum einen frisch stabilisiert, zum anderen einer zusätzlichen Nachreifezeit von 24 bzw. 48 Stunden bei Raumtemperatur unterzogen. Die so präparierten Viskosen wurden, wie bereits oben dargestellt, im GPC-System 1 vermessen und der Verlauf des UV-Signals, bezogen auf die herkömmliche γ-Zahl-Bestimmung, wie beschrieben, mit dem massespezifischen Signal zu einer DS-Verteilung überlagert. Wie in Abbildung 28 und Abbildung 29 zu sehen ist, sind die Substitutionsgrade im Hauptteil der Verteilungen über die Molmassenfraktionen nahezu konstant. Die geringen Schwankungen im Mittelteil der DS-Kurve bewegen sich innerhalb der Fehlertoleranz. Es sind keine signifikanten Drifts oder Verteilungen zugunsten von nieder- bzw. hochmolekularen Anteilen zu erkennen.

Bei Viskose 2 ist an den Rändern der Verteilung zu den hoch- und niedermolekularen Flanken ein Absinken des Substitutionsgrades zu beobachten. Das Signal befindet sich an diesen Stellen noch nicht im Bereich des oben beschriebenen Effekts starker Schwankungen des Signals aufgrund höherer S/N-Werte am Rand der Molekulargewichtsverteilung und dürfte daher ein reales Absinken des Substitutionsgrades wiedergeben.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass bei den Proben der Viskose 1, die gegenüber Viskose 2 von wesentlich geringeren Substitutionsgraden ausgeht, die beschriebene Beobachtung nur im Ausgangsstoff im hochmolekularen Bereich auftritt, bei den weiter gereiften Proben jedoch nicht feststellbar ist. Bei den Proben der Viskose 2 ist zunächst ein recht starkes Absinken zu beiden Verteilungsrändern hin zu beobachten. Bei der am weitesten abgereiften Probe (48 h) nimmt die Verteilung dann eine ganz ähnliche Form an wie sie beim Ausgangsstoff der Viskose 1 zu finden ist. Dies ist umso interessanter, als bei diesen beiden Proben der durchschnittliche Substitutionsgrad jeweils auf sehr ähnlichem Niveau bei ca. 0,4 liegt. Die Verteilung scheint sich bei diesem Niveau zu stabilisieren, das heißt, dass die höher substituierten Bereiche bei einem bestimmten Substitutionsgrad eine größere Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltungsreaktion aufweisen als die niedriger substituierten Bereiche und sich somit langsam angleichen.

In diesem Zusammenhang steht auch die insgesamt stärkere Abnahme der γ-Zahl der höher substituierten Viskose 2 um 19,5 gegenüber einer Abnahme um 12,6 bei der niedriger substituierten Viskose 1 im gleichen Zeitraum.

Lyselius und Samuelson<sup>[55]</sup> gingen 1961 davon aus, dass es bei der Umxanthogenierung während der Viskosereife auch zum Austausch von Xanthogenatsubstituenten zwischen hochsubstituierten und niedrigsubstituierten Molekülen kommt und so eine Vereinheitlichung der Substitution über die Molmassefraktionen stattfindet. Die hier präsentierten Ergebnisse legen jedoch nahe, dass unterschiedliche Geschwindigkeiten der Dexanthogenierung von verschieden stark substituierten Fraktionen bei der Vereinheitlichung eher im Vordergrund stehen, da es auch in den Verteilungsrändern nie zu einem Anstieg des DS kommt. Auch findet sich nicht die von Treiber et al.<sup>[50]</sup> und Fischer et al.<sup>[62]</sup> gefundene höhere Substitution in den niedermolekularen Anteilen. Weshalb in den vorliegenden Proben jedoch sowohl die nieder- als auch die hochmolekularen Bereiche eine niedrigere Substituentendichte im Ausgangsstoff aufweisen, ist

nicht leicht verständlich. Rechnet man für Viskose 2 unter Berücksichtigung der Substitution den Polymerisationsgrad für die Punkte der Verteilung aus, an denen die Kurve abfällt, so erhält man einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ca. 80 (bei log  $M_w$  4,6) bzw. ca. 3150 (bei log  $M_w$  6,2). Der Abfall im hochmolekularen Bereich bei Viskose 1 liegt hingegen etwa bei einem DP von ca. 2035 (bei log  $M_w$  5,9). Ein geringerer Substitutionsgrad im hochmolekularen Bereich wäre durch den anzunehmenden höheren Anteil an kristallinen Bereichen der Ausgangscellulose verständlich. Die geringere Substitution im niedermolekularen Bereich ist so jedoch nicht zu erklären und der Befund muss somit ohne abschließende Klärung bleiben.



Abbildung 28 Substituentenverteilung über Molekulargewichtsverteilung von stabilisierter Viskose 1, frisch und nachgereift.

Eine über 48 h hinausgehende Reife war nicht möglich, da die Viskose dann zum Gelieren neigt und eine anschließende vollständige Stabilisierung nicht mehr praktikabel ist.

Das Ergebnis einer gleichmäßigen Verteilung der Substituenten über die Bulkregion der Molmassefraktionen entspricht auch schon früher an der Universität für Bodenkultur durchgeführten Untersuchungen an nicht stabilisierten Industrieviskosen. <sup>[133]</sup>



Abbildung 29 Substituentenverteilung über Molekulargewichtsverteilung von stabilisierter Viskose 2, frisch und nachgereift.

Ob solche gleichmäßigen Substituentenverteilungen typisch für Industrieviskosen sind bzw. an eine spezielle Herstellungsweise geknüpft sind, lässt sich noch nicht sagen. Weitere Experimente an Laborviskosen, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden, bzw. an im Produktionsprozess auffälligen Viskosen, sollten hierzu noch folgen, um diese Fragestellung weiter abzuklären. Insbesondere die Variation der Alkalisierungsbedingungen, der eingesetzten Kohlenstoffdisulfidmenge, sowie der Reifebedingungen könnten in dieser Hinsicht interessante Einblicke gewähren und die Frage nach möglichen Transxanthogenierungen zwischen verschiedenen Molmassefraktionen während der Reife endgültig klären.

Einige ausgewählte analytische Daten der untersuchten Viskosen, wie sie von der Lenzing AG zur Verfügung gestellt wurden, sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Probe		γ-Zahl	Cellulose FT-IR	Alkali FT-II	R Schwefel FT-IR	γ-Zahl FT-IR	NaOH FT-II	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> FT-IR	Na <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> FT-IR
Viskose 1	Ausgangsstoff	39,8	8,93	5,21	2,31	39,0	2,67	0,84	1,06
	nachgereift, 24 h 20 °C	32,4	8,77	5,14	2,23	33,4	2,24	0,91	1,23
	nachgereift, 48 h 20 °C	27,2	8,72	5,16	2,23	26,5	1,90	0,97	1,44
Viskose 2	Ausgangsstoff	54,9	6,04	6,25	1,80	56,1	4,36	0,52	0,57
	nachgereift, 24 h 20 °C	42,6	6,07	6,43	1,80	47,9	4,23	0,71	0,86
	nachgereift, 48 h 20 °C	35,4	6,18	6,54	1,84	41,4	4,18	0,82	1,05

Tabelle 4Analytische Daten zur Viskosenachreife aus herkömmlichen Messungen und FT-IR-<br/>Messungen der Lenzing AG R&D.

#### 5.6 Enzymabbau

Ausgehend von Problemen mit der Löslichkeit (siehe 6.1.2) der stabilisierten Viskosen und der Methode der indirekten Methylierung, sollten die Ausgangsprodukte, also die allyl- und anilidstabilisierten Viskosen, enzymatisch vorbehandelt werden. Der enzymatische Abbau mit Endoglucanasen sollte dabei zu einem Grad durchgeführt werden, dass einerseits die Molmasse soweit verringert wird, dass die Löslichkeit in den genannten Reaktionsschritten ausreichend bleibt und andererseits kaum niedermolekulare Abbauprodukte entstehen. Die Verringerung der Molmasse sollte außerdem die Qualität von NMR-Spektren der entsprechenden Substanzen durch höhere Auflösung und bessere Messbedingungen verbessern.

Einhergehend mit diesen Vorgaben konnten die Untersuchungen jedoch auch dazu genutzt werden, durch das unterschiedliche Abbauverhalten der Viskosen Informationen über die Substituentenverteilung im Polymer, vor allem entlang der Celluloseketten zu erlangen.

Enzyme spielen in der Analytik von Cellulosederivaten und anderen Polysacchariden eine immer größere Rolle<sup>[2]</sup>. Über Abbaumuster an der Hauptkette oder den Seitenketten können in Kombination mit chromatographischen<sup>[91, 92, 114]</sup> und spektroskopischen<sup>[134, 135]</sup> Methoden vor allem Rückschlüsse auf die Substituentenverteilung<sup>[115, 136-138]</sup> und die Kettenstruktur<sup>[139]</sup> gezogen werden.

Bei diesen Untersuchungen kann zum einen eine totale Hydrolyse des Substrates mit Hilfe einer Mischung aus verschiedenen Enzymen angestrebt werden, bei der dann die niedermolekularen Fragmente analysiert werden <sup>[140]</sup>. Zum anderen kann mit sehr reinen Enzymen ein gezielter Abbau der Seitengruppen oder Hauptkette erfolgen. Da die Abbaubarkeit der Hauptkette meist von der Substitution abhängt, das heißt, dass substituierte Teile oftmals nicht durch Endoglucanasen angegriffen werden können, lässt das Fragmentierungsmuster und die Verteilung der Substituenten darin Erkenntnisse über die ursprüngliche Substituentenverteilung zu.

Der enzymatische Abbau an den stabilisierten Viskosen wurde mit einer reinen Endoglucanase (Novozym 613) durchgeführt. Dies ermöglicht den oben erwähnten analytischen Zugang und vermeidet weitgehend die Entstehung von monomeren Abbauprodukten, wie sie bei der Verwendung von Cellulaseprodukten mit Exoglucanasen zu erwarten gewesen wären.

Andere Präparate wie Miles Kali (50,5 nkat/mg dialysiert lyophilisiert 4/78), Cellulase T. v. P 4000 (beide MILES KALI-CHEMIE GMBH & CO KG, Hannover) und Celluclast L (NOVOZYMES A/S, DK) wurden nur auf ihre grundsätzliche Abbauaktivität an stabilisierten Viskosen geprüft, jedoch nicht näher untersucht.

#### 5.6.1 Vorbereitende Arbeiten

Um vor den eigentlichen Versuchen zum Enzymabbau zu einem definierten und sinnvollen Einsatz der Enzyme zu kommen und deren Aktivität an diesen speziellen Substraten sicher zu stellen, waren einige Vorersuche notwendig.

#### 5.6.2 Eichung des Sumner-Tests

Mit dem Sumner-Test können über eine Farbreaktion die in einem cellulosischen Material sich befindenden Endgruppen, bzw. die über hydrolytische Vorgänge freigesetzte Glucose, quantitativ erfasst werden. Damit ist der Verlauf eines enzymatischen Abbaus leicht ohne GPC-Analyse erfassbar und die Aktivität von Enzymen kann bestimmt werden. <sup>[141]</sup>

Für die vorbereitenden Arbeiten wurden zwei Eichgeraden erstellt. Zunächst wurde eine Eichgerade für Glucose in Wasser erstellt (siehe Abbildung 30), welche zur Bestimmung der Gesamtkonzentration an Glucose (bzw. Endgruppen) in der jeweiligen Lösung diente.

Eine zweite Eichgerade wurde mit verschiedenen Glucosekonzentrationen in einer 1 % igen Carboxymethylcelluloselösung (in 0,05 M Natriumacetat-Puffer) erstellt, welche als Standardlösung zur Ermittlung der Enzymaktivität diente (siehe Abbildung 30).



Abbildung 30 Eichgerade Glucose in Wasser (links) und Glucose in CMC-Lösung (rechts)

#### 5.6.3 Bestimmung der Enzymaktivität und Enzymreinigung

Zur Ermittlung der Enzymaktivität der Endoglucanase Novozym 613 wurde eine Zeitreihe erstellt. Um für diese Zeitreihe eine sinnvolle Verdünnung wählen zu können, wurden zunächst die Verdünnungen 1 : 10, 1 : 50, 1 : 100, 1 : 200 und 1 : 500 in Vorversuchen untersucht. Da diese Verdünnungen zu niedrig waren, wurde schließlich bei einer Verdünnung von 1 : 1000 eine Zeitreihe mit 5, 10 und 15 Minuten untersucht. Es musste jedoch festgestellt werden, dass in dem verwendeten Enzympräparat (Novozym 613) zu große Mengen an Eigenzuckern enthalten sind, so dass zum einen die Absorptionen der Lösungen grundsätzlich zu hoch lagen, um eine sinnvolle Aussage zuzulassen, zum anderen stellte sich die Eigenzuckermenge auch für eine spätere Untersuchung als kritisch heraus.

Für das ungereinigte Enzym konnte dennoch eine Aktivität von ca. 5300 nkat/ml festgestellt werden.

Der hohe Eigenzuckergehalt der Novozym 613-Enzymlösung machte eine Abtrennung dieser Zucker notwendig, um die Abbauprodukte der Enzymreaktion nicht zu verunreinigen und weitere Analysen zu beeinträchtigen.

Die Reinigung der Enzymlösung Novozym 613 erfolgte über PD-10 Kartuschen (AMERSHAM) nach dem GPC-Prinzip mit Sephadex G-25 Medium als Gelfüllung. Die relativ großen Enzymmoleküle sammeln sich im Eluat, während die restlichen Lösungsbestandteile in der Kartusche verbleiben.



Abbildung 31 Enzymaktivität von Novozym 613 1:2500, gereinigt über PD-10 Kartusche

Die Enzymaktivität wurde am gereinigten Enzym bei einer Verdünnung von 1 : 2500 nochmals bestimmt (siehe Abbildung 31). Sie beträgt ca. 3500 nkat/ml. Da es bei der Enzymreinigung zu einer Volumenvergrößerung der Enzymlösung von etwa 30 % kommt, ist festzuhalten, dass sich die Aktivität des Enzyms relativ nicht geändert hat und somit eine Abtrennung des Enzyms von den Zuckern gelang. Der Eigenzuckergehalt des gereinigten Enzyms wurde anhand eines Enzymblanks getestet. Es ergab sich kein detektierbarer Zuckergehalt.

#### 5.6.4 Enzymaktivität an stabilisierten Proben von Viskose 1

Obwohl die Eigenzuckermenge störend war, wurde noch vor einer Abtrennung der Zucker vom Enzym zur Orientierung ein Versuch an den stabilisierten Viskosen durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde ein Enzymeinsatz von 50 bzw. 100 nkat/mg Substrat, Inkubationszeiten von 1, 2 und 4 h bei 37 °C, durch den Versuchsaufbau bedingt ohne Schütteln, an anilid- und allylstabilisierter Viskose 1 gewählt. Von Viskose 1 wurde aufgrund des niedrigeren



DS eine leichtere Zugänglichkeit gegenüber Viskose 2 angenommen.

Wegen der hohen Absorption ließ sich so keine genaue Enzymaktivität an den untersuchten Substanzen ermitteln. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass das Enzympräparat aktiv ist

Abbildung 32 Aktivität von gereinigtem Novozym 613 an stabilisierten Proben von Viskose 1 bei einund zweistündiger Inkubation mit unterschiedlichen Enzymdosen, korrigiert um Blindwert.

und reduzierende Endgruppen generiert werden. Die Untersuchungen wurden später mit dem gereinigten Enzympräparat wiederholt. Da die selben Enzymvolumina eingesetzt wurden, sich jedoch durch die Reinigung die Aktivität verändert hatte, lagen die eingesetzten Aktivitäten bei 35 bzw. 71 nkat/mg. Die Ergebnisse aus dem Sumner-Test sind in Abbildung 32 zusammengefasst. Da aufgrund von anfänglichen Problemen mit der GPC-Trennung zunächst nicht klar war, ob Novozym 613 tatsächlich die gewünschte Aktivität an den stabilisierten Viskosen zeigt, wurden weitere Enzympräparate mittels Sumner-Test auf ihre grundsätzliche Tauglichkeit geprüft. Bei diesen Enzymen handelt es sich um Cellulase-Präparate, die neben Endoglucanasen noch weitere Enzyme wie Exoglucanasen enthalten und teils sehr unterschiedliche Eigenzuckergehalte und Aktivitäten aufweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass jedes der untersuchten Enzympräparate am Substrat, anilid- und allylstabilisierter Viskose 1, aktiv ist.

Bei den untersuchten Enzympräparaten handelt es sich um Miles Kali 50,5 nkat/mg dialysiert lyophilisiert 4/78, Cellulase T. v. P 4000 (beide MILES KALI-CHEMIE GMBH & CO KG, Hannover) und Celluclast L (NOVOZYMES A/S, DK).



Abbildung 33 Aktivität anderer Enzyme an anilid- und allylstabilisierten Proben von Viskose 1 bei einstündigem Abbau bei 37 °C, korrigiert um Blindwert und Enzymeigenzucker.

Für die Untersuchung wurden 2 ml einer 0,2 % Suspension der stabilisierten Viskosen in Wasser mit jeweils 40 µl Enzymlösung 1 h bzw. 2 h bei 37 °C inkubiert. Anschließend wurde Sumner-Reagenz hinzu gegeben und wie üblich weiter verfahren. Es wurden Substratblindwerte und Enzymblindwerte mit gemessen. Die Daten wurden um diese Faktoren korrigiert und in µg Glucose pro ml umgerechnet. Die Aktivität der drei Enzympräparate scheint, wie im Fall von Novozym 613, am Allylderivat leicht bis deutlich erhöht. Zwei Stunden Inkubation konnten den Abbau nicht verstärken. Die teils sehr hohen Absorptionen lassen jedoch nur eine generelle Beurteilung zu (siehe Abbildung 33). Auch wurde nicht geklärt, ob durch diese Präparate Seitengruppen durch z. B. enthaltene Esterasen gespalten wurden.

#### 5.6.5 Hauptversuche zum Enzymabbau stabilisierter Viskosen

# 5.6.5.1 Enzymbehandlung mit Novozym 613 an stabilisierter Viskose 1 für 1 bis 6 Stunden

Um einen ersten Eindruck der Wirkung der Endoglucanase auf die stabilisierten Viskosen mittels GPC-Chromatographie zu gewinnen, wurden diese in einem Vorversuch für verschiedene Zeiten und mit unterschiedlichen Enzymmengen inkubiert.

Diese Vorversuche wurden bereits mit dem gereinigten Enzym durchgeführt. Da die genaue Aktivität des gereinigten Enzyms jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt war, wurden die Mengen des ungereinigten Enzyms übernommen und die Aktivitäten anschließend korrigiert.

Die Inkubation erfolgte bei 37 °C im Schüttelwasserbad für 1, 2, 4 und 6 h an anilid- und allylstabilisierten Proben von Viskose 1. Die eingesetzte Enzymmenge sollte 100 bzw. 50 nkat/mg betragen. Die über die Enzymaktivität bestimmten tatsächlich eingesetzten Mengen betrugen 71 und 35 nkat/mg.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte auf dem GPC-System 2 (siehe Experimenteller Teil) in DMAc/LiCl.

Bei diesem ersten Abbauversuch sollte geklärt werden, welche Konzentration des Enzyms sinnvoll, welche Zeit für den Abbau benötigt wird, und ob es gegebenenfalls Unterschiede im Verhalten der beiden Viskosederivate gibt.

Das Ergebnis der Abbauversuche ist in Abbildung 34 für die anilidsubstituierte Viskose 1 und Abbildung 35 für die allylderivatisierte Viskose 1 mit den zwei unterschiedlichen Enzymkonzentrationen bei einer Inkubationsdauer von 6 Stunden bei 37 °C als RI-Signal der GPC-Untersuchung gezeigt. Die ein und zwei Stunden inkubierten Proben erwiesen sich als zu wenig abgebaut und wurden nicht weiter chromatographisch untersucht. Es ist festzustellen, dass der Abbau an der anilidstabilisierten Viskose 1 mit unterschiedlichen Enzymkonzentrationen etwas unterschiedliche Abbaumuster zeigt, während beim Abbau der allylstabilisierten Viskose 1 lediglich eine mengenmäßige Zunahme der niedermolekularen Abbauprodukte festzustellen ist.

Vergleicht man die Elutionsprofile der jeweiligen Versuche für 4 Stunden und 6 Stunden (hier nicht dargestellt), so zeigt sich, dass der Peak zwischen 17 ml und 18 ml Elutionsvolumen nahezu konstant bleibt. Dies ist auch bei den unten beschriebenen Abbauversuchen mit längeren Inkubationszeiten festzustellen. Wie ebenfalls im Weiteren noch genauer diskutiert wird, ist die UV-Aktivität in diesem Bereich auffallend gering. Es kann also davon ausgegangen werden, dass dieses Signal den sehr leicht zugänglichen, unsubstituierten Bereichen der Viskosen entspricht. Diese werden sehr schnell abgebaut, so dass sich ihre Menge im weiteren Verlauf nicht mehr ändert. Bei einem Elutionsvolumen von ca. 15 ml bildet sich jeweils eine Schulter aus, während sich der Hauptpeak kaum zu ändern scheint.

Es wurde also bereits nach diesen Versuchen klar, dass es nicht gelang das Polymer homogen abzubauen, d. h. die Polymerkette statistisch zu brechen und den durchschnittlichen Polymerisationsgrad zu senken ohne die Polydispersität zu erhöhen. Dies lässt jedoch gleichfalls die bereits erwähnten Rückschlüsse auf eine nicht vollständig homogene Substituentenverteilung zu.

Da die Untersuchungen am Ausgangsmaterial eine gleichmäßige Verteilung über die Molmassefraktionen zeigen, sind diese Inhomogenitäten in der Substituentenverteilung entlang der Kette oder innerhalb der AGU zu suchen. Insgesamt ist die hier im niedermolekularen Peak gefundene Menge jedoch nicht besonders groß. Dies wiederum bedeutet, dass entweder keine großen Inhomogenitäten bestehen oder das Enzym nur in der Lage ist, größere, völlig underivatisierte Bereiche so weit abzubauen.

Es zeigte sich, dass die Trennleistung der gewählten Säulen im Bereich der hochmolekularen Probenanteile nicht optimal ist. Der sehr steile Anstieg der Elutionskurven lässt auf einen Trennungsausschluss schließen. Dies erschwerte zunächst die Einschätzung der durch das Enzym bewirkten Kettenlängenreduktion.



Abbildung 34 GPC-Elutionsprofile zum Endoglucanaseabbau (Novozym 613) von anilidstabilisierter Viskose 1 mit 35 nkat/mg und 71 nkat/mg für 6h bei 37 °C.



Abbildung 35 GPC-Elutionsprofile zum Endoglucanaseabbau (Novozym 613) von allylstabilisierter Viskose 1 mit 35 nkat/mg und 71 nkat/mg für 6h bei 37 °C.

# 5.6.5.2 Enzymbehandlung mit Novozym 613 an stabilisierter Viskose 1 und 2 für 24 bis 72 Stunden

Da der Abbau an den Polymeren beim ersten Versuch mit maximal 6 Stunden bei 71 nkat/mg als nicht ausreichend erschien, wurde in einem weiteren Versuch sowohl die Enzymdosis auf 100 nkat/mg erhöht, als auch die Inkubationszeit auf 24, 48 und 72 Stunden festgelegt.

Eine Erhöhung der Enzymmenge über die 100 nkat/mg hinaus sollte vermieden werden, um die Proteinmenge in der Probe nicht zu sehr zu erhöhen, was bei weiteren Untersuchungen zu Verfälschungen z. B. beim UV-Signal führen könnte.

Andererseits setzt eine Inkubationszeit von bis zu 72 Stunden bei 37 °C im wässrigen Milieu auch eine ausreichende Stabilität der Substituenten voraus. Um eine ausreichende Stabilität der verwendeten Substituenten zu überprüfen, wurden FT-IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die entsprechenden Versuche werden unter Punkt 5.7 besprochen.

Da die RI-Signale der Elutionsprofile keine eindeutige Aussage über den Grad des Abbaus der Polymere zuließen, stützte sich die weitere Untersuchung vor allem auf Wiederfindungsrate und die Viskosität der Proben. Über diese Parameter ist zwar ebenfalls keine konkrete Quantifizierung möglich, jedoch läßt sich der Abbauverlauf gut verfolgen.

Bei der Wiederfindungsrate wurde die größte im GPC-System detektierte Masse als 100 % (entsp. 4 mg/ml) gesetzt und den anderen entsprechend kleinere Werte zugeordnet. Die Ergebnisse für anilidstabilisierte Proben der Viskosen 1 und 2 sind in den Abbildung 36 und Abbildung 37 aufgetragen.

Durch die Enzymbehandlung steigen die Wiederfindungsraten, da vorher unlösliche, abfiltrierbare Bestandteile nunmehr bei verringerter Molmasse in Lösung gehen und vom GPC-System erfasst werden.

Die Ausgangsproben wurden jeweils zweimal analysiert, einmal mit einer Einspritzung nach einer Lösedauer im Laufmittel von einer Stunde, und einmal nach zwei Stunden Lösen. In dieser Beziehung zeigten sich jedoch keine signifikanten Unterschiede, womit davon ausgegangen werden kann, dass die reine Lösedauer keinen in dieser Hinsicht relevanten Einfluß auf den Lösezustand der Proben hat. Ähnliches gilt auch für die Blindwerte. Hier wurde das Polymer ohne den Zusatz von Enzymen unter den Inkubationsbedingungen bei gleicher Verdünnung in reinem Wasser geschüttelt. Durch diese Behandlung kommt es nicht zu Abbauerscheinungen oder ähnlichem, was in einer höheren gelösten Masse resultieren würde.

Durch die Enzymbehandlungen kommt es zu einem Anstieg der Wiederfindungsrate um bis zu 50 %, wobei der zeitliche Einfluß nicht besonders stark ausgeprägt ist. Das Gesamtniveau ist, wie
zu erwarten, bei Viskose 2 geringer, wobei die Steigerungsrate auf gleichem Niveau liegt. Bei der anilidstabilisierten Probe der Viskose 1 mit einer Inkubationszeit von 72 Stunden scheint die Enzymdosierung nicht korrekt gewesen zu sein, sowohl die Wiederfindungsrate als auch die Viskosität zeigen unrealistische Werte.

Die Viskositäten der enzymbehandelten Proben sinken, wie zu erwarten war ab. Auch hier sind Abnahmen um bis zu 50 % festzustellen. Die Werte der Blindproben sind bei den Proben der Viskose 1 relativ uneinheitlich, jedoch stets wesentlich höher als die der enzymbehandelten Proben. Bei der Viskose 2 erreicht die Viskositätsreduzierung schon nach 24 Stunden Inkubationsdauer ein sich nicht mehr veränderndes Niveau, während die Werte bei der Viskose 1 mit längerer Behandlungsdauer weiter absinken.

Die Eigenschaftsänderungen fielen im Vergleich insgesamt bei der Viskose 1 eher schwächer aus als bei der Viskose 2. Dies zeigt, dass es kein entscheidendes Zugänglichkeitsproblem durch die höhere Substitution der Viskose 2 gibt. Da die Viskose 2 insgesamt eine höhere Molmasse besitzt, wirken sich hier natürlich einzelne Kettenspaltungen stärker auf die Eigenschaften aus als bei einer Viskose mit geringerer Kettenlänge. Man kann davon ausgehen, dass besonders lange Ketten überproportional zu einer verminderten Löslichkeit beitragen.

Insgesamt erreicht die Viskose 2 nach der Enzymbehandlung etwa die Ausgangswerte der Viskose 1.



Abbildung 36 Relative Wiederfindungsraten von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 nach Endoglucanaseabbau (Novozym 613) bei 37 °C, 100 nkat/mg, für 24 bis 72 h und Behandlung unter gleichen Bedingungen ohne Enzymzusatz (Blind).



Abbildung 37 Viskositäten von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 nach Endoglucanaseabbau (Novozym 613) bei 37 °C, 100 nkat/mg, für 24 bis 72 h und Behandlung unter gleichen Bedingungen ohne Enzymzusatz (Blind).

Das Elutionsprofil der abgebauten anilidstabilisierten Viskose 1 (Abbildung 38) zeigt ebenso wie für die allylstabilisierte Viskose 1 und die anilidstabilisierte Viskose 2 (Abbildung 39 und Abbildung 40) eine Verschiebung der hochmolekularen Peakflanke zu niedermolekularen Werten. In allen drei Fällen bildet sich an der niedermolekularen Seite des Hauptpeaks eine Schulter, bzw. ein mehr oder weniger ausgeprägter Peak, der sich mit zunehmender Inkubationszeit vergrößert.



Abbildung 38 Anilidstabilisierte Viskose 1, Ausgangsstoff und 24 bzw. 48 h enzymabgebaut, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2.



Abbildung 39 Allylstabilisierte Viskose 1, Ausgangsstoff und 24 bzw. 48 h enzymabgebaut, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2.



Abbildung 40 Anilidstabilisierte Viskose 2, Ausgangsstoff und 24 bzw. 48 h enzymabgebaut, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2.

Der nächste Peak, im Bereich eines Elutionsvolumens von 18 ml bis 19 ml bleibt, wie oben bereits berichtet, in seiner Ausprägung nahezu unverändert. Weitere zwei Peaks zwischen 20 und 21,5 ml Elutionsvolumen zeigen sich lediglich bei den derivatisierten Proben der Viskose 1, fehlen jedoch bei der untersuchten Viskose 2. Diese Peaks nehmen ebenfalls mit dem Fortschreiten des Abbaus weiter zu.

Aufgrund der Ergebnisse der GPC-Untersuchungen wurde entschieden, jeweils eine größere Menge an Polymer zu behandeln. Aus im Kapitel 5.7 beschriebenen Gründen wurden dafür nur die Anilidderivate gewählt. Als Dosierung wurden 100 nkat/mg bei einer Inkubationsdauer von 48 Stunden angesetzt, es wurde jeweils ein Gramm Ausgangsmaterial inkubiert. In Abbildung 41 und Abbildung 42 sind die normierten Elutionsprofile dieser abgebauen Proben dargestellt.

Es fällt auf, dass die linke Flanke des Hauptpeaks sich im Vergleich zum Ausgangsstoff kaum verschiebt. Dies ist vornehmlich auf die schlechte Trennungscharakteristik der Säulen im hochmolekularen Bereich zurück zu führen. Es bleibt jedoch auch zu beachten, dass diese Flanke von zunächst unlöslichem, bei der Ausgangsprobe ausfiltriertem Material "aufgefüllt" wird, welches durch die Enzymeinwirkung langsam in den löslichen Teil der Probe gelangt, bzw. um hochmolekulare, hochsubstituierte Anteile, die durch das Enzym nicht angegriffen werden können.



Abbildung 41 Anilidstabilisierte Viskose 1, enzymabgebaut 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2.



Abbildung 42 Anilidstabilisierte Viskose 2, enzymabgebaut 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2.



Abbildung 43 Allylstabilisierte Viskose 1, enzymabgebaut 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2.

Betrachtet man die Überlagerungen von RI- und UV-Signalen für die Abbauversuche an den Proben der Viskose 1 (Abbildung 41 und Abbildung 43) und der Viskose 2 (Abbildung 42), so sind mehrere Dinge hervorstechend.

Wie bereits oben erwähnt, weist der zweite Peak bei 18 bis 19 ml Elutionsvolumen kaum ein UV-Signal auf. Es dürfte sich dabei also um kleine, weitgehend unsubstituierte Fragmente mit einer Molmasse von ca. 2000 bis 3000 Da handeln.

Bei einem Elutionsvolumen von ca. 20,5 ml ist bei den substituierten Proben der Viskose 1, nicht aber bei der anilidderivatisierten Viskose 2, ein deutliches Massensignal des RI-Detektors und ein sehr starkes UV-Signal zu sehen. Die Möglichkeit, dass es sich bei dem Peak um ein Signal des Enzyms handelt, scheitert einerseits an der Molekülgröße und an der Tatsache, dass die Signalintensität während der Behandlung zunimmt, andererseits zeigen die UV-Spektren des Hauptpeaks und der Peaks der Abbauprodukte dieselbe Charakteristik (siehe Abbildung 44 und Abbildung 45). Die Spektrenpeaks liegen im Bereich von 284 nm, wie auch bei der entsprechenden Modellsubstanz (vergleiche Abbildung 26). Die Spektren des kaum UV-aktiven Materials, deren Peaks sich im RI-Signal zeigen, sind zu schwach für eine Auswertung, bzw. lassen keine klare Zuordnung zu. Durch diese Befunde kann auch eine Beeinflussung der Stärke des UV-Signals durch das am Polymer verbleibende Enzym weitgehend ausgeschlossen werden.

Die teilweise stärkeren Schwankungen des UV-Signals in den Spektrenpeaks am Peakanlauf sind auf das niedrige Signalniveau und auf die Eigenabsorption des als Laufmittel verwendeten DMAc zurück zu führen.

Bei 21 ml Elutionsvolumen erscheint bei den Elutionsprofilen der Viskose 1 wiederum ein RI-Signalpeak mit nur geringem UV-Signal. Hierbei dürfte es sich um weitgehend unsubstituierte, sehr kleine Bruchstücke handeln.

Die niedermolekularen Flanken der Hauptpeaks der Viskose 1 scheinen eine etwas stärkere UV-Intensität aufzuweisen als die hochmolekularen Flanken (siehe Abbildung 41 und Abbildung 42). Im Elutionsprofil der Viskose 2 ist dieses Phänomen nicht zu beobachten.

Das Substitutionsmuster der Viskose 1 scheint nur einen Abbau bis zu einer bestimmten Kettenlänge zu erlauben.



Abbildung 44 UV-Signal der enzymatisch abgebauten Viskose 1 mit den zugehörigen UV-Spektren des Hauptpeaks und des Peaks der Abbauprodukte, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1.



Abbildung 45 UV-Signal der enzymatisch abgebauten Viskose 2 mit den zugehörigen UV-Spektren des Hauptpeaks und des Peaks der Abbauprodukte, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1.

In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind die enzymatisch abgebauten Proben des großen Abbauversuches (je 2 mal 0,5 g) dargestellt. Die Elugramme wurden mit dem GPC-System 1 erstellt. Dieses System besitzt Säulen mit etwas anders gelagerter Trenncharakteristik und erlaubt eine bessere Auflösung im hochmolekularen Bereich.



Abbildung 46 RI- und UV-Signal von enzymatisch abgebauter anilidstabilisierter Viskose 1, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C (links) und differentielle Molmassenverteilung des Ausgangsstoffes und des Hauptpeaks der enzymatisch abgebauten Probe (rechts), GPC System 1.

Die hochmolekularen Flanken sind weniger steil und es tritt bei der Viskose 2 die bimodale Verteilung des Hauptpeaks hervor. In diesem Bereich tritt, im Vergleich zur Viskose 1 ein relativ zum RI-Signal stärkeres UV-Signal auf. Die Elugramme zeigen aber genauso die fast reziproke Verteilung von Massesignal und UV-Signal bei Viskose 1 und Viskose 2 im Bereich der abgebauten niedermolekularen Bruchstücke. Neben den RI- und UV-Elugrammen sind jeweils die differentiellen Molmasseverteilungen des Hauptpeaks des enzymatisch abgebauten Stoffes und des dazugehörigen Ausgangsstoffes wiedergegeben.



Abbildung 47 RI- und UV-Signal von enzymatisch abgebauter anilidstabilisierter Viskose 2, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C und differentielle Molmassenverteilung des Ausgangsstoffes und des Hauptpeaks der enzymatisch abgebauten Probe, GPC System 1.



Abbildung 48 Molmassen der Ausgangsstoffe und der enzymatisch behandelten Proben von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2.

Durch die Erzeugung von niedermolekularen Abbauprodukten steigt beim enzymatischen Abbau die Polydispersität der Gesamtprobe. Wird jedoch nur der Hauptpeak betrachtet, so sinkt die Polydispersität geringfügig, bzw. bleibt im Wesentlichen gleich (siehe Abbildung 49). Dies ist ein Hinweis darauf, dass aus allen Bereichen der Molmasseverteilung gleichermaßen Material abgebaut wird.

Die Molekülradien sinken bei der Viskose 1 nur geringfügig, während sie bei der Viskose 2 im Hauptpeak deutlich kleiner werden.

Die Steigung des Konformationsplots (log  $M_w/R_p$ ) wird im allgemeinen zur Beurteilung der Eigenschaften einer Lösung bzw. der Lösungsqualität herangezogen, da sie die Kompaktheit der Moleküle bzw. deren Aufweitung anzeigt. Hier ist eine Zunahme der Steigung nach dem Enzymabbau entsprechend der Molekülradien zu beobachten, das heißt eine geringe Zunahme bei der anilidstabilisierten Viskose 1 und eine deutliche Zunahme bei der anilidstabilisierten Viskose 2. Die Polymerketten werden also durch die Enzymbehandlung mehr aufgeweitet.



Abbildung 49 Polydispersitäten und Molekülradien der Ausgangsstoffe und der enzymatisch behandelten Proben von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2.



Abbildung 50 Steigung von log  $M_w/R_g$  der Ausgangsstoffe und der enzymatisch behandelten Proben von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2.

## 5.7 FT-IR Spektren der stabilisierten Viskosen

Die relativ lange Inkubationszeit der enzymatischen Abbauversuche von bis zu 72 h bei 37 °C setzt die Stabilität der substituierten Xanthogenatgruppen unter diesen Bedingungen voraus. Um diese für eine Kettenlängenreduktion ohne Beeinflussung des Substituentenmusters notwendige Stabilität zu überprüfen, wurden Untersuchungen des Materials durch FT-IR-Spektroskopie vorgenommen. Da des Weiteren eine Verunreinigung des Enzyms mit Esterasen nicht auszuschließen war und es möglich erschien, dass diese ebenfalls Dithioester-Bindungen spalten, wurden ebenfalls enzymbehandelte Proben untersucht. Die Verunreinigung mit Enzymproteinen überlagern jedoch die Polymerspektren, was eine sinnvolle Interpretation in diesem Fall nicht ermöglicht.

Mit Hilfe der anilid- und allylstabilisierten Cyclohexandiolmodellsubstanzen (**3** und **5**) wurde in den FT-IR Spektren des Probenmaterials nach charakteristischen Banden der Anilid- und Allylsubstituenten gesucht (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52).

Als brauchbar erwies sich die Bande bei 1643 cm<sup>-1</sup>, welche charakteristisch für die N-C=O-Bindung ist, für das Anilidderivat, sowie die Bande bei 1647 cm<sup>-1</sup> im Bereich der CH=CH<sub>2</sub> -Streckschwingung (1650-1635 cm<sup>-1</sup>) für das Allylderivat. Charakteristische Banden der Xanthogenatgruppe liegen unter der Hauptbande der C-O Gerüst-Streckschwingung (950-1150 cm<sup>-1</sup>) und sind deshalb nicht auswertbar. Das Signal bei 2300 cm<sup>-1</sup> geht auf  $CO_2$  in der Probe zurück.



Abbildung 51 FTIR-Spektren von anilidstabilisierter Viskose 2 und der entsprechenden Modellsubstanz 3 (Dithiocarbonsäure-O-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester-S-[(N-methyl-Nphenyl-carbamoyl)-methyl]-ester).



Abbildung 52 FTIR-Spektren von allylstabilisierter Viskose 2 und der entsprechenden Modellsubstanz 5 (Dithiocarbonsäure-S-allylester-O-(1R,2R-phenylcarbamoyl-oxy-cyclohexyl)-ester)

Um einen möglichen Verlust an Substituenten zu ermitteln, wurden auf die Hauptbande bei ca. 1050 cm<sup>-1</sup> normierte Spektren der Ausgangsstoffe und behandelten Proben verglichen (siehe Abbildung 53 und Abbildung 54).

Für die Spektren des Ausgangsstoffs der stabilisierten Viskosen und der unter Inkubationsbedingungen behandelten ohne Enzym Proben ergeben sich gute Übereinstimmungen, vor allem beim anilidsubstituierten Derivat. Die charakteristischen Banden im allylsubstituierten Derivat in Abbildung 54 sind im Bereich 1300 bis 1800 cm<sup>-1</sup> deutlich reduziert, was auf eine leichte Verringerung des Substitutionsgrades während dieser Behandlung hindeutet. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die Abbauversuche an größeren Probenmengen nur an den Anilidderivaten durchgeführt.



Abbildung 53 FTIR-Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 als Ausgangsstoff, als 72 h bei 37 °C inkubierte Blindprobe und als unter gleichen Bedingungen mit Novozym 613 abgebaute Probe.



Abbildung 54 FTIR-Spektrum von allylstabilisierter Viskose 2 als Ausgangsstoff, als 72 h bei 37 °C inkubierte Blindprobe und als unter gleichen Bedingungen mit Novozym 613 abgebaute Probe.



Abbildung 55 FTIR-Spektren der enzymbehandelten Proben von Viskose 2 und des Enzyms

Wie aus Abbildung 55 und den vorhergehenden Abbildungen deutlich wird, ist eine Quantifizierung der entsprechenden Banden an den enzymbehandelten Proben nicht möglich, da deren Spektren zu sehr von den enzymspezifischen Banden geprägt sind.

Die Spektren der enzymatisch abgebauten Viskosederivate weisen eine komplett andere Charakteristik auf, sind jedoch sowohl bei den allyl- als auch bei den anilidstabilisierten Viskosen gleich ausgeprägt, was den bestimmenden Einfluss des Enzyms auf das Spektrum bestätigt.

Die oben beschriebenen Beobachtungen führten zu einer weiteren Untersuchung der enzymabgebauten Proben. Dazu wurde die Viskose mit GPC-Trennung und einem zwischengeschaltenen Fluoreszenz-Detektor untersucht. Die Fluoreszenz der substituierten Viskose selbst ist vernachlässigbar, wie Fluoreszenzmessungen an den Ausgangsstoffen ergaben. Da die Detektion der Fluoreszenz wesentlich empfindlicher ist als die des UV-Signals, können auf diesem Weg auch sehr geringe Mengen an fluoreszenzaktiven Substanzen, in diesem Fall anhaftendes Enzym, detektiert werden. Die Anregungswellenlänge ( $\lambda_{ex}$ ) betrug bei den Messungen 290 nm, die Emissionswellenlänge ( $\lambda_{em}$ ) 340 nm.

Wie aus der Überlagerungen des Fluoreszenz- und des RI-Signals und den ebenfalls dort gezeigten Differential Plots (Fluoreszenz/RI) deutlich wird (Abbildung 56 und Abbildung 57), ist das Enzym nicht gleichmäßig über die Molmassenfraktionen verteilt, sondern wird vornehmlich mit dem niedermolekulareren Teil der Probe eluiert. Da das Enzym (Novozym 613) keine Enzymmischung darstellt, sondern es sich um eine reine Endoglucanase handelt, wäre beim unbeeinflussten Eluieren des Enzyms, also ohne Polymermatix, eine engere und anders ausgeformte Verteilung zu erwarten gewesen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Enzym in der Probe noch mit dem Substrat in Wechselwirkung steht.



Abbildung 56 Fluoreszenzsignal und RI-Signal (links) und Differential Plot Fluoreszenz/RI (rechts) von enzymabgebauter anilidstabilisierter Viskose 1, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1.



Abbildung 57 Fluoreszenzsignal und RI-Signal (links) und Differential Plot Fluoreszenz/RI (rechts) von enzymabgebauter anilidstabilisierter Viskose 2, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1.

## 5.8 Zusammenfassung zum enzymatischen Abbau

Bei den Untersuchungen zum enzymatischen Abbau der stabilisierten Viskosen konnten verschiedene Beobachtungen getroffen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass anilid- und allylstabilisierte Viskosen mit einem Substitutionsgrad, wie er für technische Viskose üblich ist, durch Enzympräparate, insbesondere die verwendete Endoglucanase Novozym 613, angegriffen werden können.

Der Abbau führt offensichtlich zu einer Verlagerung des DS innerhalb der Molmassefraktionen, dies könnte auf verschiedene Bereiche innerhalb der Molekülketten hinweisen, die durch die Substitution für das Enzym verschieden gut zugänglich sind, was wiederum eine ungleichmäßige Substitution entlang der Molekülketten nahe legen würde. Dies müsste jedoch noch näher überprüft werden. Zudem zeigen sich Unterschiede zwischen den beiden Viskoseproben 1 und 2. Diese beiden Proben, die sowohl in Bezug auf ihr durchschnittliches Molekulargewicht als auch im Bezug auf den DS variieren, zeigen unterschiedliches Abbauverhalten. Insbesondere entstehen unterschiedliche Anteile an hoch- und niedersubstituierten Abbauprodukten.

Durch den enzymatischen Abbau, der die Seitengruppen nicht in Mitleidenschaft zieht, ist es möglich, die durchschnittliche Molmasse und die Viskosität deutlich zu senken und die Wiederfindung zu erhöhen. Der Abbau scheint jedoch, wie erwähnt, nicht statistisch zu sein.

Schließlich konnte durch Fluoreszenzmessung noch gezeigt werden, dass das Enzym auch nach Lösen der Probe im GPC-Laufmittel und Filtration noch immer an der Cellulose fixiert ist.

#### 5.9 Ultraschallabbau

Nachdem der Enzymabbau an den stabilisierten Viskosen zwar interessante analytische Einblicke erbrachte, jedoch wenig zur Verbesserung der Löslichkeit dieser Derivate im weiteren Reaktionsablauf der indirekten Methylierungsmethode erbrachte, wurde eine Ultraschallbehandlung als eine weitere Methode zur effektiven Verringerung der Kettenlänge bzw. Molmasse der stabilisierten Viskosen untersucht. Sie sollte auch für andere analytische Methoden, insbesondere die NMR-Spektroskopie Verbesserungen in der Spektrenauflösung ermöglichen.

Besonders wichtig in diesem Zusammenhang war zu prüfen, ob eine Ultraschallbehandlung die Struktur des Polymers oder das Verteilungsmuster der Substituenten entlang der Cellulosekette beeinflusst.

Um die Abspaltung von Substituenten während der Ultraschallbehandlung zu überprüfen, wurde die Ultraschallbehandlung direkt in dem im GPC-System verwendeten Laufmittelgemisch durchgeführt und die Proben wurden anschließend direkt eingespritzt.

Die Untersuchung einer für 7 Stunden beschallten Probe ergab keinen signifikanten Verlust an Substituenten (siehe Abbildung 58). Die abgespaltenen Seitengruppen müssten im niedermolekularen Bereich des GPC-Spektrums im UV-Signal deutlich erkennbar sein. Das Detektionslimit des UV-Detektors ist sehr empfindlich, es liegt etwa bei 3 % (0,07 mV) des maximalen UV-Signals z. B. der anilidstabilisierten Viskose 2 (2,125 mV).



Abbildung 58 UV-Signal der GPC-Analyse von stabilisierten Viskosen, 7 Stunden mit Ultraschall abgebaut – es sind keine signifikanten Mengen an abgepaltenen Seitengruppen erkennbar.

Ultraschallabbau an Polymeren resultiert in einer nichtstatistischen Reduktion des molekularen Gewichtes, wobei der Kettenbruch bevorzugt in der Kettenmitte erfolgt. Die Molekülkette wird dabei zwischen zwei durch den Energieeintrag über Ultraschall erzeugte und wieder kollabierende Bläschen (Kavitation) in einem Dehnströmungsfeld (elongational flow field) zerrissen. Der Energieeintrag bestimmt dabei die Kräfte im Dehnströmungsfeld und somit auch die minimal erreichbare Kettenlänge, was zu einer gleichmäßigeren Verteilung und geringerer Polydispersität führt. Erst bei sehr hohen Energien, wie sie hier bei weitem nicht erreicht werden, treten weitere Effekte wie Pyrolyse durch die lokal erzeugten hohen Temperaturen oder radikalische Reaktionen ein.<sup>[142]</sup>

Die Ultraschallbehandlung an der Polymerlösung wurde in einem Rundkolben im Ultraschallbad durchgeführt. Dies ist kein optimaler Aufbau, da erstens über das Medium Wasser sehr viel Energie verloren geht und es zweitens schwer ist, exakt gleiche Bedingungen bei jedem Abbau einzuhalten, da an verschiedenen Positionen im Ultraschallbad unterschiedliche Energiedichten herrschen. Einen stärkeren und besser kontrollierbaren Abbau kann man mit Ultraschalllanzen erzielen, die direkt in die zu beschallende Lösung eintauchen und eine direkte Energieübertragung ermöglichen. Ein solches System stand jedoch für die Untersuchungen nicht zur Verfügung.

In Abbildung 59 sind die Molmasseverteilungen von ultraschallabgebauter, anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 zu sehen, die die zunehmende Vergleichmäßigung der Verteilung und die Reduzierung der Molmasse verdeutlichen.



Abbildung 59 GPC-Analyse von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 nach 0, 5, 15, 30, 60, 180, 300 und 420 Minuten Ultraschallbehandlung.

Die Molmassereduktion folgt dabei einem exponentiellen Verlauf, wie aus Abbildung 60 deutlich wird. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Kulicke et al. <sup>[143, 144]</sup> an synthetischen Polymeren, Biopolymeren und Cellulosederivaten. Sie fanden ebenfalls eine exponentielle Reduzierung der Molmasse und keinen Seitengruppenverlust.

Beide Kurven in Abbildung 60 zeigen die gleiche Abbaucharakteristik, beginnen und enden jedoch bei verschiedenen Molmassewerten.

Zwar wurde mit 14-stündiger Probenbeschallung nochmals eine Reduzierung der Molmasse erreicht, jedoch war der zusätzliche Effekt in diesem Fall sehr gering. Ob die hier gezeigten Endpunkte also auch die energetisch bedingten Endpunkte darstellen, ist damit nicht genau bestimmt. Die mit dem verwendeten System maximal erzielbare Molmassenreduktion dürfte sich aber in dem erreichten Bereich bewegen.

Das höhere Endniveau der Molmassereduktion bei der Viskose 2 ist nicht allein durch das zusätzliche Molgewicht der Substituenten an dieser höher substituierten Viskose zu erklären. Bei einer normalerweise angenommenen Abhängigkeit nur von der Moleküllänge <sup>[142]</sup> dürfte der Unterschied nur ca. 17 % betragen. Ob in diesem Fall dennoch eventuell die Substitution und damit Unterschiede im Verhalten der Moleküle in der Lösung einen Einfluss ausüben oder ob die oben skizzierten experimentellen Probleme die Ursache sind, muss hier zunächst offen bleiben.



Abbildung 60 Verringerung des Molekulargewichts (M<sub>w</sub>) nach der Zeit der Ultraschallbehandlung von 0 Minuten bis 7 Stunden.

Wie es typisch für Abbauvorgänge an Polymeren durch Ultraschallenergie ist und wie man bereits aus den differentiellen Molmasseverteilungen deutlich erkennen kann, verringert sich die Polydispersität deutlich. Sowohl bei anilidstabilisierter Viskose 1 als auch bei Viskose 2 sinkt die Polydispersität durch die Ultraschallbehandlung um über 30 % ab und führt somit zu einer engeren, homogeneren Verteilung. Die Polydispersitätswerte sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Wiederfindungsrate verhält sich uneinheitlich, für die stabilisierte Viskose 1 steigt sie um über 10 % an, während sie bei der Viskose 2 auf niedrigem Niveau nahezu unverändert bleibt. Ob dieses Verhalten seine Ursache in einer durch den Abbau stärkeren Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial hat oder eher ein analytisches Problem darstellt, muss offen bleiben.



Abbildung 61 Polydispersität und absolute Wiederfindungsrate der Ausgangsstoffe und nach 7-stündiger Ultraschallbehandlung bei anilidstabilisierten Proben von Viskose 1 und Viskose 2 (dn/dc 0,136).

Die für die Lösungsqualität aussagekräftige Steigung von log  $M_w/R_g$  verhält sich nach der Ultraschallbehandlung bei Viskose 1 und Viskose 2 wiederum uneinheitlich. Während sie bei Viskose 1 absinkt, steigt sie bei Viskose 2 an (siehe Abbildung 62).



Abbildung 62 Steigung von log  $M_w/R_g$  der Ausgangsstoffe und nach 7-stündiger Ultraschallbehandlung bei anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 (dn/dc 0,136).

Um ultraschallabgebautes Material nicht nur für GPC-Anwendungen mit direkter Einspritzung in das Trennungssystem zu erzeugen, sondern das abgebaute Material zu gewinnen ist es möglich, dieses in reinem DMAc oder DMSO ohne Zusatz von LiCl abzubauen. Aus der Lösung kann dann das Material in die dreifache Menge einer volumengleichen Mischung aus Hexan und Ethylacetat gefällt werden. Da beim Ultraschallabbau zwar die durchschnittliche Molmasse verringert wird, jedoch keine kleinen Molekülbruchstücke entstehen, ist so eine nahezu vollständige Rückgewinnung möglich. Die so erhaltenen abgebauten Viskosen können dann zu weiteren Reaktionen, die gute Löslichkeiten voraussetzen oder aber für die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.

Im Fall von Abbauten für die NMR-Spektroskopie ist ebenso ein direkter Abbau des getrockneten und gereinigten Derivats in einem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel möglich. Die Probe kann dann verlustfrei direkt nach dem Abbau mit NMR vermessen werden (siehe Abbildung 63 und Abbildung 64).



Abbildung 63 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer anilidstabilisierten Probe von Viskose 1 nach 14 h Ultraschallabbau, 20 °C, DMSO-d6.



# 6 Methylierung

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Überführung der Viskose in ein Derivat, welches allen weiteren Analysen offen steht. Zwar führt die Alkylierung der Viskose bereits zu wesentlich stabileren Substanzen, die auch einem breiten Spektrum an Analysemethoden offen steht, jedoch sind nach wie vor Limitierungen vorhanden. So ist eine Hydrolyse der Viskosederivate in Monomereinheiten mittels Säuren nicht möglich, da unter diesen Bedingungen die stabilisierten Xanthogenatgruppen hydrolysiert werden.

Über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie können zwar die Seitengruppen den Positionen 2, 3 und 6 in der Anhydroglucoseeinheit zugeordnet werden, aber lediglich summarisch. Das heißt insbesondere dass AGU mit Mehrfachsubstitutionen, z. B. an Position 2 und 3 wegen nicht ausreichende Auflösung der Spektren zumeist nicht gesondert erfasst werden können. Der Anteil dieser Bausteine wird zwar bei einem Substitutionsgrad zwischen etwa 0,4 und 0,6, wie er in den untersuchten Proben vorliegt, selten auftreten, ist jedoch nicht auszuschließen. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie würde eine Unterscheidung der einzelnen Bausteine zwar theoretisch ermöglichen, meist reichen für diese Untersuchungen jedoch die Löslichkeiten der zu untersuchenden Polymere nicht aus, um aussagekräftige, hochaufgelöste Spektren zu erhalten.

Die genaue Untersuchung der Substitution an der AGU ist jedoch über eine direkte chromatographische Analyse der Monomereinheiten möglich. Die Methylierungsanalyse ist in diesem Zusammenhang ein oft genutztes und erprobtes Instrument in der Polysaccharidanalytik <sup>[2, 68, 109, 145-148]</sup>. Das Substitutionsmuster wird dabei direkt oder reziprok in ein Methylierungsmuster überführt. Das erhaltene methylierte Polysaccharid, im Falle von Cellulosederivaten die erhaltene Methylcellulose, kann dann über Hydrolyse, z. B. mit Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure (TFA) in ihre Monomere zerlegt werden. Diese werden reduziert und acetyliert. Die acetylierten, leichtflüchtigen Moleküle sind dann über Gaschromatographie trenn- und quantifizierbar.

Zur Identifizierung der Methylderivate wird entweder mit Standards gearbeitet oder die Fraktionen werden über MS-Kopplung analysiert.

Über unvollständige Hydrolyse sind nach der Acetylierung größere Bruchstücke des Ausgangsmoleküls zugänglich. Deren Analyse, z. B. über MS-gekoppelte Gaschromatographie, kann nach mathematischer Auswertung zusätzliche Einblicke in die Substituentenstruktur des Polymers liefern.

#### 6.1 Indirekte Methylierung

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Stabilität der derivatisierten Xanthogenatgruppen begrenzt. Insbesondere ist die Widerstandsfähigkeit gegenüber stark basischen Bedingungen, wie sie bei fast allen Methylierungsreaktionen herrschen, gering. Dies verhinderte zunächst eine direkte Methylierung der stabilisierten Viskosen und damit die Erzeugung eines zur Xanthogenierung inversen Methylierungsmusters.

Um diese Beschränkung zu umgehen wurde im Weiteren versucht, eine indirekte Strategie zu entwickeln, welche letztlich ebenfalls zur Umsetzung des Xanthogenierungsmusters in ein Methylierungsmuster führt.

Um dies zu erreichen war zunächst eine Zweitsubstitution mit einer Gruppe notwendig, welche unter Methylierungsbedingungen stabil ist. Darauf folgend sollte die stabilisierte Xanthogenatgruppe entfernt und schließlich durch Methylgruppen ersetzt werden. Die Entfernung der Zweitsubstitution würde dann wiederum zu Methylcellulose, dem Ausgangsprodukt für eine Methylierungsanalyse führen. Diese Methylcellulose würde im Unterschied zur direkten Methylierung, bei der ein inverses Muster auftritt, das ursprüngliche Substitutionsmuster wiedergeben. Das heißt auch, dass ausgehend von einem Substitutionsgrad der Xanthogenate von ca. 0,4 bis 0,6 nur wenige methylierte Hydroxylgruppen vorliegen.

Ausgehend von der bereits besprochenen Stabilisierung der frischen Viskose wurde ein Schema entwickelt, welches über sechs Schritte zur Methylcellulose führt. Insgesamt stellt das Konzept zur indirekten Methylierung der stabilisierten Viskosen ein sehr ambitioniertes Projekt dar, da viele Einzelschritte und Aufarbeitungsstufen an einem Polymer durchgeführt werden müssen. Ein sich daraus direkt ergebendes Problem ist der zeitliche Aufwand. So wird für eine komplette Sequenz mindestens eine Woche Zeit in Anspruch genommen, wobei die Arbeitsintensität bei einigen Schritten die Zahl der parallelen Ansätze stark begrenzt. Das Schema dieser Analysenstrategie ist in Abbildung 65 wiedergegeben. Auf die einzelnen Reaktionen wird dann in den weiteren Punkten näher eingegangen.



Abbildung 65 Schema zur indirekten Methylierung von Viskose

#### 6.1.1 Zweitsubstitution - Carbanilierung

Die größenausschlusschromatographische Analyse von Cellulosecarbanilaten ist neben der von Cellulosenitraten die häufigste Methode zur Molmassenbestimmung von Cellulosen als Derivat, sofern nicht in Lösungsmittelsystemen gearbeitet wird, die ein direktes Lösen der Cellulose ermöglichen. Durch diese Anwendung sind Cellulosecarbanilate, vor allem als Tricarbanilate, in der Celluloseanalytik gut etabliert und untersucht. <sup>[100, 149, 150]</sup>

Die Stabilität der Carbanilate ist vor allem gegenüber niedrigen pH-Werten relativ gut, was in diesem Fall für die anschließende Entfernung der stabilisierten Xanthogenatgruppe wichtig ist. <sup>[151]</sup>

Andererseits muss die zweite Schutzgruppe nach der Methylierungsreaktion wieder abspaltbar sein, um die reine Methylcellulose zu erhalten. Dies ist, wie unten noch berichtet wird, möglich. Ein ebenso wichtiges Kriterium ist die Vollständigkeit der Reaktion. Es muss sichergestellt sein, dass durch die Carbanilierung sämtliche freien Hydroxylgruppen im Polymer blockiert sind, so dass es im Weiteren nicht zu einer Verfälschung des Substitutionsmusters kommen kann. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde durch das Verschwinden der breiten OH-Schwingung im Bereich 3000-3800 cm<sup>-1</sup> überprüft (siehe Abbildung 66). Die in diesem Bereich zurückbleibenden Banden finden sich auch in der Literatur für Cellulosetricarbanilat. Die Bande im Bereich 3357 cm<sup>-1</sup> repräsentiert z. B. die N-H-Bindung.<sup>[152]</sup>



Abbildung 66 FT-IR Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 vor und nach der Carbanilierung, normalisiert auf den Hauptpeak bei 1060 cm<sup>-1</sup>.

Die Standardmethode für die Carbanilierung von Cellulose wird mit Phenylisocyanat in Pyridin durchgeführt. Die stabilisierten Viskosen sind in Pyridin lediglich gut quellbar, nicht aber löslich. Obwohl in DMSO eine klare Lösung erhalten werden kann, wurde die Carbanilierung aufgrund der Ergebnisse von Wallis et al. <sup>[153, 154]</sup>, K. Fischer et al. <sup>[100]</sup> und M. Fischer et al. <sup>[155]</sup> in Pyridin durchgeführt. Wird DMSO als Lösungsmittel verwendet, kommt es vermehrt zu Oxidationsreaktionen und Kettenabbau sowie zu vermehrter Nebenproduktbildung.



Abbildung 67 Carbanilierung der Modellsubstanzen mit Phenylisocyanat in Pyridin.

Lediglich für die Synthese der Modellsubstanzen wurde Pyridin in DMF verwendet, nachdem gezeigt werden konnte, dass die Reaktion an den Modellsubstanzen in reinem Pyridin ebenfalls problemlos abläuft. Die Reaktionsgleichungen für die Modele finden sich in Abbildung 67, die für die Reaktion am Polymer in Abbildung 68.



Abbildung 68 Carbanilierung der anilid- und allylstabilisierten Viskosen in Pyridin.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Reaktion an der Modellsubstanz vollständig abläuft (vor Aufarbeitung ca. 97 %) und es zu keinem Verlust von derivatisierten Xanthogenatgruppen kommt, wurde die Reaktion auf das Polymer übertragen. Es kommt jedoch in den Elementaranalysen der Modellsubstanzen zu N/S-Verhältnissen, die nicht exakt den formalen Verhältnissen zwischen Stickstoff und Schwefel entsprechen. Dies deutet auf eine mögliche teilweise zweite Carbanilierung am Carbanilatrest selbst hin.

Für die Reaktion am Polymer wurde dieses in trockenes Pyridin gegeben. Dabei kommt es zu starkem Quellen, jedoch auch nach dem Erhitzen auf 60 °C nicht zum Lösen des Polymers.

Durch Zugabe eines großen Überschusses an Phenylisocyanat in die erwärmte Mischung wird die Carbanilierung eingeleitet. Während der Reaktion geht das Polymer langsam in Lösung, da das carbanilierte Produkt in Pyridin löslich ist. Die Reaktion wird durch Zugabe einer kleinen Menge Wasser gestoppt. Es wird zunächst noch etwas weiter gerührt, bevor die gequenchte Reaktionsmischung schließlich langsam in die etwa gleiche Menge Wasser getropft wird. Die Art des Zutropfens (es kann auch Wasser in die Reaktionsmischung getropft werden) bestimmt die Beschaffenheit des ausfallenden Polymers. Im Idealfall erhält man ein leicht klebriges, fädiges Produkt, welches sich durch die Bildung von Klumpen leicht vom flockig ausfallenden Nebenprodukt 1,3-Diphenylharnstoff aus dem Quenchen des Phenylisocyanatüberschusses trennen lässt. Das Produkt wird dann in eine Sinterglasnutsche gegeben und gut mit Wasser und Ethanol nachgewaschen. Das ausfallende Nebenprodukt ist in Ethanol löslich. Die Wäsche mit Ethanol sollte jedoch nicht zu intensiv betrieben werden, da das Polymer in Ethanol schnell versprödet und die anschließende Löslichkeit sich dadurch verschlechtert. Dies ist auch der Grund, warum die Reaktionsmischung nicht direkt in Ethanol oder Methanol getropft wird.



Abbildung 69 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Viskose 1, stabilisiert und carbaniliert, 20 °C, DMSO-d6.

#### 6.1.2 Abspaltung der Erstsubstituenten

Nach dem Schutz der freien Hydroxylgruppen in der stabilisierten Viskose ist die selektive und vollständige Abspaltung der modifizierten Xanthogenatgruppen notwendig, um an den Stellen der Erstsubstitution freie Hydroxylgruppen für die Methylierung zu schaffen.

Die Carbanilate als sekundäre Schutzgruppe unterscheiden sich vom Anilidanteil der stabilisierten Xanthogenate nur relativ geringfügig. Dies bedeutet, dass eine selektive Entschützung gezielt an der Xanthogenatgrundstruktur angreifen muss.

Die relativ hohe Beständigkeit der stabilisierten Xanthogenate, welche für den direkten analytischen Zugang von großem Vorteil ist, stellt sich in diesem Reaktionsschritt als kritisch heraus. Verschiedenste Vorversuche hatten bereits in einer frühen Phase des Projektes gezeigt, wie nah die Eigenschaften der stabilisierten Xanthogenate, auch bei Verwendung von Allyl als stabilisierende Gruppe, denen der Carbanilate sind. Letztlich scheiterte die direkte selektive Entfernung der modifizierten Xanthogenate in einem Schritt stets daran, dass gleichzeitig Carbanilate abgespalten wurden. Die hierzu durchgeführten Versuche sind unter 6.1.2.3 aufgelistet und näher erläutert.

Willard und Pacsu standen in den 1960er Jahren vor dem selben Problem der selektiven Entschützung einer geschützten Xanthogenatgruppe. Sie konnten das Problem durch Umwandlung der Dithiocarbonatgruppe in eine Monothiocarbonatgruppe vor der Entschützung lösen. <sup>[124, 156]</sup>

Die Umwandlung ist selektiv und quantitativ unter Verwendung von Quecksilber II-acetat möglich. Dabei wird, wie in Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellt, das doppelt gebundene Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt.

Diese Reaktion mit Quecksilber II-acetat besaß gegenüber vergleichbaren Ansätzen mit Nitrosylverbindungen<sup>[157]</sup>, Benzylselensäureanhydrid<sup>[158]</sup> oder Kaliumpermanganat<sup>[159]</sup> entscheidende Vorteile in Hinblick auf Vollständigkeit, Schnelligkeit und Milde der Reaktion.

Die Reaktion an der Modellsubstanz kann über Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in Abbildung 70 belegen anhand der Verschiebungsänderung des Kohlenstoffatoms der Xanthogenatgruppe die Umwandlung (100 % nach DC und NMR, 89 % nach Aufarbeitung).

90



Die eigentliche Reaktion verläuft unproblematisch durch Zugabe des Quecksilberacetats zur Lösung der Modellsubstanz bzw. des Polymers in wässrigem Dioxan. Die Reaktion ist bereits nach 30 bis 60 Minuten abgeschlossen und es fällt ein weißer Niederschlag eines Komplexes aus einem Mol Quecksilbersulfid und einem Mol Quecksilberacetat aus der Lösung aus. Dieser kann durch Abzentrifugieren entfernt werden. Die monomeren Modellsubstanzen können chromatographisch über Kieselgel weiter gereinigt werden, wodurch eine vollständige Abtrennung des Quecksilbers gelingt.



Abbildung 71 Umwandlung der Dithiocarbonat-Modellsubstanzen zum Monothiocarbonat.



Abbildung 72 Umwandlung der stabilisierten Viskosen vom Dithiocarbonat zum Monothiocarbonat.

In der zentrifugierten Polymerlösung verbleibt mit dem Polymer assoziiert jedoch ein Teil des Quecksilbers. Wie sich herausstellte führt dies im Weiteren zu verschiedenen Problemen.

Die Eigenschaft von vielen Quecksilberverbindungen, sowohl in wässrigen als auch in vielen organischen Lösungsmitteln löslich zu sein, führt auch ohne Adsorption an das Polymer zu einem Verschleppen über mehrere Reaktionsstufen. Dies ist nicht zuletzt wegen der hohen Giftigkeit <sup>[161]</sup> von Quecksilberverbindungen problematisch. Hinzu kommt, dass andere Reaktionen durch die Anwesenheit von Quecksilberionen gestört werden können und Quecksilberionen für NMR-Untersuchungen störende Eigenschaften besitzen, so dass die analytische Überwachung der Reaktionen erschwert wird.

Als Hauptproblem der Reaktion mit Quecksilberacetat stellten sich jedoch letztlich massive Löslichkeitsprobleme des Polymers in weiteren Reaktionsschritten heraus. Dies bedeutet insbesondere, dass ausgefällte Polymere manchmal nicht wieder bzw. nur teilweise in Lösung gebracht werden konnten, womit weitere Reaktionen nicht durchführbar waren.



Abbildung 73 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 nach Umwandlung mit Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (15), 20 °C, DMSO-d6.

Metallspezies	Lösungs- mittel	Produkt (13)	Fragmen- tierung
Ag(I)	DMF	-	-
Ce(IV)	DMF	-	-
Cr(VI)	DMF	-	-
Cr(VI)-Pyridinkomplex	DMF	-	-
Cu(II)	DMF	-	-
Ir(I)	DMF	-	-
Fe(II)	DMF	-	-
Fe(III)	DMF	-	-
Mg(IV)	DMF	-	-
Rb(I)	DMF	-	-
Rh(II)	DMF	-	-
Sn(II)	DMF	-	-
Titanocen(IV)	DMF	-	-
Ti(IV)	DMF	-	-
Zr(IV)	DMF	-	-

Tabelle 5Auflistung der zur Umwandlung von 9 (Xanthogenat) in 13 (Monothiocarbonat) getesteten<br/>Metallspezies.

Um die Problematik bei der Verwendung von Quecksilber zu umgehen, wurden eine Reihe anderer Schwermetallspezies auf ihre Wirksamkeit bei der Umwandlung von Xanthogenat in Monothiocarbonat anhand der Modellsubstanz **9** geprüft. Die Versuche sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Leider konnte bei keinem der Versuche ein positives Ergebnis erzielt werden.

#### 6.1.2.1 Versuche zur Entfernung der Quecksilberionen

Da die Quecksilberverbindung nicht ersetzt werden konnte, wurde versucht, einen Weg zu finden das noch am Polymer anhaftende Quecksilber auszuschleusen.

Die sicherste Form Quecksilber zu beseitigen, ist die Überführung in unlösliches Quecksilbersulfid durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff (aus Natriumhydrogensulfid in saurer Lösung). Eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff führt in diesem Fall jedoch zur Mitfällung des Polymers. Man erhält eine dunkel gefärbte Substanz, die nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.

Die Zugaben von Ammoniumcarbonat, Ammoniak und Natriumthiosulfat führten aus denselben Gründen nicht zum Erfolg.

Ein Gegenschütteln der Polymerlösung in Ethylacetat mit wäßriger Kaliumjodidlösung führte zu einer äußerst stabilen Emulsion und zu einem Verschleppen des schwer abzutrennenden ausgefallenen Salzes.

Wird eine quecksilbersalzhaltige Lösung gegen ein chloriertes Lösungsmittel ausgeschüttelt, so geht das Quecksilbersalz nicht in die Phase mit dem chlorhaltigen Lösungsmittel. Versuche mit Chloroform, Dichlormethan und Dichlorethan haben jedoch gezeigt, dass in diesen Lösungsmitteln das Polymer nicht oder nur in sehr geringem Umfang löslich ist.

Zuletzt wurde versucht die Quecksilberionen durch Komplexierung in Lösung zu halten, während das Polymer gefällt und damit vom Quecksilber getrennt wird. Erste Versuche mit EDTA zeigten keinen Erfolg, eine Komplexierung gelang nicht.

Eine Reihe von spezifischen Chelatierungsmitteln sind für Quecksilber bekannt. Diese sind jedoch zumeist für physiologische Anwendungen bei einer Entgiftungskur gedacht und sehr teuer. Sie enthalten zumeist Schwefel (z. B. Mercaptane), was auf eine möglicherweise ähnliche Reaktion mit den im Polymer enthaltenen Schwefelgruppen schließen lässt. Dies könnte ein

zusätzlicher Grund für die schlechte Abtrennbarkeit des Quecksilbers und die Löslichkeitsprobleme sein. <sup>[162-164]</sup>

Schließlich wurde mit 1,5-Diphenylcarbazid ein preiswertes Chelatierungsmittel für Quecksilber gefunden <sup>[165]</sup>. Die gebildeten Komplexe sind tief violett gefärbt. Eine Abtrennung durch Fällung des Polymers aus einer komplexierten Lösung ist jedoch nicht praktikabel. Es erfolgt Mitfällung und das gefällte Polymer ist schwärzlich gefärbt.

1,5-Diphenylcarbazid kann jedoch als guter und empfindlicher Indikator für den Quecksilbergehalt von Lösungen verwendet werden. Dies kann wichtig sein, um eine denkbare Gefährdung durch das Schwermetall und einen möglichen Quecksilbergehalt von Lösungen späterer Reaktionsstufen zu klären.

Komplexierungsmittel	Wirkung
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Fällung
EDTA	Komplexierung
$Na_2S_2O_3$	Komplexierung
NH <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup>	Hg(NH <sub>2</sub> )Cl
SH	HgS
KJ	lösliches K <sub>2</sub> (HgI) <sub>4</sub>
1,5-Diphenylcarbazid	Komplexierung
CHCl <sub>3</sub>	Ausschluss
$CH_2Cl_2$	Ausschluss
$C_2H_4Cl_2$	Ausschluss

# Tabelle 6 Auflistung der untersuchten Methoden zur Ausschleusung von Quecksilber aus der Polymerlösung.

Die oben beschriebenen Reaktionen der Quecksilberionen mit Schwefel und die Tatsache, dass bis auf den Austausch eines Schwefelatoms gegen ein Sauerstoffatom am Molekül keine bewussten Veränderungen vorgenommen wurden, machen es wahrscheinlich, dass Verbrückungen zwischen einzelnen Molekülketten für die schlechte Löslichkeit verantwortlich sind. Ob dies eher auf der Bildung eines Komplexes oder durch die, in Abbildung 74 dargestellte, ebenfalls denkbare Ausbildung einer S-S-Bindung zurück geht, bleibt offen. In beiden Fällen scheint eine Abtrennung des Quecksilbers aus dem Polymerverbund und dadurch die Verhinderung von später auftretenden Problemen prinzipiell nur schwer möglich.

Eine bei den ausgefallenen Polymeren mit der Zeit einhergehende Graufärbung lässt auf die langsame Bildung von Quecksilbersulfid aus dem Schwefel der Xanthogenatgruppen und den Quecksilberionen schließen.



Abbildung 74 Mögliche Quervernetzungsreaktion durch Quecksilberionen an stabilisierten Viskosen, R = Anilid- oder Allylrest, R' = Carbanilatrest.

Nachdem die Abtrennung der Schwermetallionen in Lösung sich als nicht praktikabel herausgestellt hatte, wurde versucht das Polymer größenausschlusschromatographisch zu reinigen.

Zunächst wurde dies an Kartuschen (Waters Sep-Pak Vac 35cc  $C_{18}$ -10g) erprobt. Diese wurden mit einer in organischem Lösungsmittel (Ethylacetat, DMSO, DMAc) gelösten Menge des Polymers beladen, anschließend wurde mit einer wässrigen Phase gespült um zu entsalzen und schließlich das Polymer mit organischer Phase wieder eluiert.

Auf diesem Weg konnte leider keine effektive Abtrennung des Quecksilbers erzielt werden. Zudem war die Eluierbarkeit des Polymers nach der Spülung eingeschränkt und die Kartuschen widerstanden nicht allen notwendigen Lösungsmitteln schadfrei.

Durch Säulen über LH 20 Gel konnte die anschließende Löslichkeit des Polymers verbessert werden, auch wenn hier ebenfalls keine vollständige Abtrennung von Quecksilber gelang.

Als Eluent dienten THF bzw. DMAc, teilweise mit Wasseranteil. Die zu einer ausreichenden Trennleistung notwendige Quellung ist in DMAc wesentlich höher als in THF. Die Verluste durch Adsorption an das Säulenmaterial waren jedoch sehr hoch, so dass sich auch dieser Weg letztlich nicht als brauchbare Standardmethode eignet.

#### 6.1.2.2 Abspaltung der Monothiocarbonatgruppe

Die Monothiocarbonatgruppe lässt im Gegensatz zur Xanthogenatgruppe eine selektive Abspaltung in Gegenwart von Carbanilatgruppen zu. Trotzdem mussten die Reaktionsbedingungen mild gewählt werden.

Die Entschützung wurde mit Natriummethanolat durchgeführt, es durften dabei jedoch nicht mehr als 1,5 Äquivalente je Äquivalent Xanthogenat eingesetzt werden. Zusätzlich fand die Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus einem Teil Trimethylphosphat (TMP) und fünf Teilen Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur statt, um die Reaktionsbedingungen besonders mild zu gestalten. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion selektiv und vollständig und es kommt auch nach 24 Stunden noch nicht zum Verlust von Carbanilatgruppen. Die Reaktionen an den Modellsubstanzen und an den modifizierten Viskosen sind in Abbildung 75 und Abbildung 76 wiedergegeben.



Abbildung 75 Abspaltung der Thiocarbonatgruppe von den Modellsubstanzen.



Abbildung 76 Abspaltung der Thiocarbonatgruppe von stabilisierten Viskosen.

Da Trimethylphosphat einen sehr hohen Siedepunkt besitzt, ist ein Abtrennen des Lösungsmittels nach Beendigung der Reaktion durch Neutralisation mit Essigsäure nicht durch Abrotieren möglich. Eine Fällung in ein Gemisch aus Hexan und Ethylacetat (1 : 1 v/v) ermöglicht jedoch eine Abtrennung des Trimethylphosphats und eine Isolierung des Produktes.


Thiocarbonate (18, hier ausgehend von Anilidstabilisierung), 20 °C, DMSO-d6.

# 6.1.2.3 Weitere Versuche zur Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppe

Wie erwähnt, wurde zunächst versucht die stabilisierte Xanthogenatgruppe direkt in Anwesenheit der Carbanilatgruppen abzuspalten. Die besten Aussichten, um dies zu bewerkstelligen, bot zunächst die Allylgruppe. Für die O-Allylgruppe existieren zahlreiche effiziente und schonende Verfahren der Entschützung, diese sind jedoch nicht unbedingt auf die Verhältnisse bei der S-Allylgruppe zu übertragen <sup>[166-170]</sup>. Zudem eignen sich festphasenkatalysierte Systeme nur eingeschränkt für die Anwendung an Polymeren.

Zunächst wurde versucht, eine Abspaltung der allylgeschützten Xanthogenatgruppe durch Cyclisierung mittels Iodoniumreagenzien, wie z. B. NIS (N-Iodsuccinimid) zu erreichen. Ein Reaktionsschema hierzu findet sich in Abbildung 78.

Da die Reaktivität der Iodoniumspezies sich mit deren Polarisierung ändert und diese wiederum vom verwendeten Lösungsmittel und Katalysator abhängt, wurden verschiedenste Lösungsmittel und der Zusatz verschiedener Lewissäuren getestet.

Im weiteren wurden neben NIS, als Iodoniumreagenz, Reagenzien untersucht wie NBS (N-Bromsuccinimid)<sup>[171]</sup>, NHS (N-Hydroxysuccinimid), DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-

benzochinon)<sup>[172]</sup>, IDCP (Iodoniumdicollidinperchlorat)<sup>[173]</sup>, DMTST (Dimethyl(methylthio)sulfoniumtriflat)<sup>[173]</sup>, t-BuOK (*tert*-Kaliumbutylat), Ethylendiamin (siehe Reaktionsschema in Abbildung 79), Perfluorhexyliodid <sup>[174, 175]</sup>(siehe Reaktionsschema in Abbildung 80), Itrichlormethylsilan <sup>[176]</sup>, Iod <sup>[177]</sup>, NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> <sup>[178]</sup> und andere. Die Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Da zur Abspaltung von S-Allylgruppen wenig Literatur vorhanden ist, wurden hierfür entsprechende Untersuchungen zur Abspaltung von O-Allylgruppen herangezogen.

In fast allen Fällen erfolgte entweder keine Reaktion oder es kam zu einer Vielzahl an Reaktionsprodukten. Die gewünschte teilentschützte Substanz konnte nur in wenigen Fällen und in schlechten Ausbeuten erhalten werden, die für eine Übertragung auf das Polymer und für die Anwendung in einer quantitativen Analyse zu gering waren.



Abbildung 78 Entschützungsmechanismus mit Iodoniumspezies.



Abbildung 79 Entschützungsmechanismus mit Ethylendiamin.



Abbildung 80 Entschützungsmechanismus mit Perfluorhexyliodid nach Yu<sup>[174]</sup>.

Dromotor	Lourio	Lösungs-	Drodult (17)	Fragmen-
Promotor	Lewis	mittel	Produkt (17)	tierung
IDCP	MeOH	DMF	-	-
IDCP	$AlCl_3$	DMF	-	-
IDCP	$BCl_3$	DMF	-	-
NBS	-	DMF	-	+
NBS	-	$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	-	+
NBS	$H_2O$	DMF	-	+
NBS	$H_3O^+$	DMF	-	+
NBS	OH	DMF	-	+
NBS	TCA	DMF	-	(+)
NBS	TFA	DMF	-	+
NBS	TCA	$CH_2Cl_2$	-	+
NBS	MeOH	$CH_2Cl_2$	-	+
NBS	AlCl <sub>3</sub>	$CH_2Cl_2$	-	+
NBS	$BCl_3$	$CH_2Cl_2$	-	+
NBS	TFA	$CH_2Cl_2$	-	+
NHS	TCA	$CH_2Cl_2$	-	-
NHS	TFA	$CH_2Cl_2$	-	-
NIS	-	$\rm CH_2\rm Cl_2$	-	+
NIS	MeOH	$CH_2Cl_2$	-	+
NIS	$AlCl_3$	$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	-	+
NIS	$BCl_3$	$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	-	+
NIS	TCA	$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	-	+
NIS	TFA	$CH_2Cl_2$	-	+
NIS	-	THF	-	+
NIS	MeOH	THF	-	+
NIS	AlCl <sub>3</sub>	THF	-	+
NIS	TCA	THF	-	+
NIS	TFA	THF	-	+
NIS	$BCl_3$	THF	-	+
Triethylamin		DMF	-	-
Diethylamin		$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	-	(+)
Diethylamin		THF	-	(+)
DMTST		THF	-	+
DMTST		Dioxan	-	+
DMTST		$CH_2Cl_2$	-	+
HBF <sub>4</sub>		THF	-	+
TMS-triflat		THF	-	+
Ethylendiamin		EtOH	-	-
Ethylendiamin		THF	-	-
Ethylendiamin		$CH_2Cl_2$	-	-
DDQ		$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	-	-
$NaBH_4 / I_2$		THF	-	+
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F		CH <sub>3</sub> CN	(+)	+
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F		DMSO	-	-
I-trimethylsilan		CH <sub>3</sub> CN	-	-
I <sub>2</sub>		DMSO	-	+
t-BuOK	$H_2O$	DMSO	-	+
t-BuOK		DMF	-	-

Tabelle 7Versuche zur direkten Abspaltung der Xanthogenatgruppe an der Modellsubstanz 10.

Einige der oben am Modellxanthogenat untersuchten Reaktionen wurden auch am entsprechenden Monothiocarbonat (14) durchgeführt, da man sich eine schonende Abspaltung erhoffte. Bei Verwendung von tert-BuOK und Perfluorhexyliodid wurde das gewünschte Produkt (17) erhalten, jedoch konnten die Reaktionen nicht auf eine vollständige Umsetzung hin optimiert werden. Die Versuche sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Promotor	Lösungs- mittel	Produkt (17)	Fragmen- tierung
NIS	THF	-	-
NIS/TCA	THF	-	-
Ethylendiamin	THF	-	-
I-trimethylsilan	THF	-	+
I-trimethylsilan	CH <sub>3</sub> CN	-	-
BuOK	DMSO	+	-
BuOK	$\rm DMSO/H_2O$	+	-
BuOK	DMF	+	-
DMTST	DMSO	-	+
DMTST	THF	-	-
DDQ	THF	-	-
DDQ	DMF	-	-
DDQ	DMSO	-	-
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	CH <sub>3</sub> CN	+	-
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	DMF	+	-
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	DMSO	+	-
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	THF	(+)	-
I(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F	CH <sub>3</sub> CN/DMSO	+	-

Tabelle 8Versuche zur Abspaltung der Monothiocarbonatgruppe an der Modellsubstanz 14.

#### 6.1.3 Methylierung der freien Hydroxylgruppen

Nach der Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppe musste diese wiederum methyliert werden ohne Carbanilate dabei abzuspalten. Die Stabilität der Carbanilate ist jedoch ausreichend um eine Methylierung unter Standardbedingungen zu gewährleisten.

Als Methode wurde die Methylierung mit Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat) unter Anwesenheit von Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin nach Prehm<sup>[179]</sup> gewählt. Die Reaktionsschritte sind in Abbildung 81 und Abbildung 82 dargestellt.

Die Reaktion an der Modellsubstanz verläuft problemlos, jedoch kommt es bei der Methylierung des Polymers bei diesem Schritt gehäuft zu den bereits beschriebenen Löslichkeitsproblemen (siehe 6.1.2). Selbst wenn die Reaktionsschritte so gewählt werden, dass das Polymer so lange wie möglich in Lösung gehalten wird, so kommt es bei diesem Schritt immer wieder zum Ausfallen des Polymers, welches sich als zunächst zäh-klebrige, dann zunehmend fester werdende Masse im Kolben absetzt. Dieses Material ist nicht mehr in Lösung zu bringen.



Abbildung 81 Methylierung der Modellsubstanz.



Abbildung 82 Methylierung des entschützten Viskosederivates.

#### 6.1.4 Decarbanilierung des methylierten Moleküls

Mit dem methylierten, carbanilierten Polymermaterial wurden einige Hydrolysevorversuche durchgeführt. Dabei musste festgestellt werden, dass diese Verbindung eine hohe Resistenz gegenüber säurekatalytischer Hydrolyse besitzten. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Eby und Schuerch <sup>[151]</sup> und dürfte auf die Vielzahl an sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückgehen, die einen Angriff auf die glycosidische Bindung erschweren.

Aus diesem Grund musste eine vorhergehende Decarbanilierung des Moleküls erfolgen. Dieser Reaktionsschritt ist unter Verwendung von Natriummethanolat ohne vorhergehendes Ausfällen des Polymers möglich <sup>[180]</sup>. Er kann nach Quenchen der Methylierungsreaktion und Abtrennen des Pyridinderivates direkt in der Methylierungslösung erfolgen.

Die entsprechenden Reaktionen sind in Abbildung 83 und Abbildung 84 dargestellt.



Abbildung 83 Decarbanilierung der methylierten Modellsubstanz.



Abbildung 84 Decarbanilierung des methylierten Viskosederivates.

## 6.2 Direkte Methylierung

Bereits zu Anfang des Projektes wurde untersucht, ob eine direkte Methylierung des stabilisierten Cellulosexanthogenates möglich ist. Die dazu gemachten Voruntersuchungen fielen negativ aus, so dass nach einem alternativen Weg, der "indirekten Methylierung" gesucht wurde.

Als sich auch dieser Weg, insbesondere in Hinsicht auf Reproduzierbarkeit und Genauigkeit, als sehr problematisch herausstellte, wurde der ursprüngliche Gedanke nochmals aufgegriffen und weitergehende Untersuchungen angestellt.

Abbildung 85 zeigt schematisch den Vergleich der beiden Methylierungskonzepte der "indirekten" und der "direkten" Methylierung. Dabei wird deutlich, dass bei der direkten Methylierung wesentlich weniger Reaktionsschritte notwendig sind und somit durch weniger notwendige Aufarbeitungsschritte auch weniger Möglichkeiten für Substanzverluste und Ungenauigkeiten gegeben sind.



Abbildung 85 Vergleich der beiden Methylierungsstrategien.

## 6.2.1 Methylierungsreaktionen mit Methyliodid

Die Methylierung mit Methyliodid gehört zu den Standardprozeduren in der Kohlenhydratchemie<sup>[181]</sup>. An beiden Modellsubstanzen, der anilidstabilisierten und der allylstabilisierten Variante, wurden hierzu zahlreiche Versuche in kleinem Maßstab als DC-Versuch unter verschiedenen Bedingungen, insbesondere unter Zusatz von verschiedenen Basen und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel, durchgeführt (siehe Tabelle 9). Leider waren die Reaktionen entweder unvollständig, oder es erfolgte gleichzeitig Abspaltung der stabilisierten Xanthogenate.

Edukt [mg]	CH <sub>3</sub> Ι [μl]	Base	m [mg]	Lösungs- mittel	v [ml]	t	°C	Methylierung / höher laufendes Produkt	Entschützung / Zersetzung / mehrere Produkte	Lit.
Model	lsubst	anz Anilidderiv	rat (3)							
1	25	-	-	DMSO	0,25	30min/1h/20h	RT/60°C	(+)	_	-
1	25	-	-	Pyridin	0,25	30min/1h/20h	60°C	-	-	-
1	23	KOH sol.	4	DMSO	0,2	10min/1h/20h	RT	-	+	1
1	24	NaOH sol.	3	DMSO	0,2	10min/1h/20h	RT	-	+	1
1	25	LiOH sol	3	DMSO	0,2	30min/1h/20h	RT	+	+	-
3	50	Ag <sub>2</sub> O	6	CH <sub>3</sub> CN	2	30min/1h/20h	reflux	(+)	(+)	2
1	25	Ag <sub>2</sub> O	3	DMSO	0,25	30min/1h/20h	RT/60°C/90°C	(+)	_	2
10	250	Ag <sub>2</sub> O	30	DMF	3	3d	RT	(+)	(+)	2
10	10000	Ag <sub>2</sub> O	100	-	-	2h/20h	reflux	+	+	2
1	500	Ag <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub>	3, 8	-	-	30min/1h/20h	RT	(+)	_	5
1	25	t-BuOK	5	DMSO	0,25	30min/1h/20h	60°C	_	+	3
1	25	2,6-di-t-BuMePy	15	CH <sub>3</sub> CN	0,25	20h	60°C	(+)	(+)	4
1	25	2,6-di-t-BuMePy	15	DMSO	0,25	20h	60°C	+	+	4
1	25	2,6-di-t-BuMePy	15	DMF	0,25	2h/20h	RT/60°C	+	(+)	4
1	25	Ag2O, 2,6-di-t- BuMePy	3, 15	DMSO	0,25	20h	60°C	(+)	+	4
1	25	AgOTf, 2,6-di-t- BuMePy	4,15	DMF	0,25	30min/1h/20h	RT/60°C	(+)	-	4
Model	lsubst	anz Allylderiva	t (5)							
3	50	-	-	DMSO	0,25	2h/20h	RT	_	_	-
3	50	Ag <sub>2</sub> O	6	DMSO	0,25	2h/20h	RT	+	(+)	2
6	3000	Ag <sub>2</sub> O	15	-	-	2h/20h	reflux	+	+	2
3	500	Ag <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub>	6; 8	-	-	2h/20h	RT	+	+	5
3	50	2,6-di-t-BuMePy	15	DMF	0,25	2h/20h	RT	+	(+)	4
4	50	AgOTf, 2,6-di-t- BuMePy	6;15	DMF	0,25	2h/20h	RT	+	(+)	4

1: [182] 2: [183] 3: [184] 4: [185] 5: [186]

 Tabelle 9
 Ausgewählte Methylierungsreaktionen mit Methyliodid.

# 6.2.2 Methylierungsreaktionen mit Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat)

Auch die Methylierung mit Methyltriflat gehört zu den standardmäßig angewandten Methylierungsreaktionen und findet bei der Variante der "indirekten Methylierung", in Anwesenheit von Carbanilaten Verwendung. Es zeigte sich jedoch schnell bei Versuchen mit dem Anilidderivat, dass Methyltriflat selbst, unabhängig vom Promotor, zu einer Abspaltung der stabilisierten Xanthogenate führt.

Edukt [mg]	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> [µl]	Base	m [mg]	Lösungs- mittel	v [ml]	t	°C	Methylierung / höher laufendes Produkt	Entschützung / Zersetzung / mehrere Produkte	Lit.
Modells	substanz Anilido	lerivat (3)								
1	15	2,6-di-t- BuMePy	20	TMP	0,25	30min/1h/20h	60°C	_	+	1
1	15	-	-	Pyridin	0,25	30min/1h/20h	60°C	-	(+)	1

1: [187]

 Tabelle 10
 Methylierungsreaktionen mit Methyltrifluormethansulfonat.

## 6.2.3 Methylierungsreaktionen mit Dimethylsulfat

Dimethylsulfat gilt aufgrund des sehr schwachen nukleophilen Charakters der Sulfatgruppe, die somit als Abgangsgruppe fungiert, als gutes Methylierungsmittel, wobei im Allgemeinen bei Raumtemperatur eine Methylgruppe, bei erhöhten Temperaturen beide Methylgruppen zur Reaktion ausgenutzt werden können.<sup>[188]</sup>

Die Methylierung am Anilidderivat **3** erfolgte nur in zwei Fällen und mit schlechtem Umsatz. Am Allylderivat **5** erfolgte außerdem Zersetzung bzw. Entschützung.

Die Versuche mit Dimethylsulfat als Methylierungsmittel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Edukt [mg]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [ml]	Base	m [mg]	Lösungs- mittel	v [ml]	t	Methylie t °C / höh laufeno Produ		Entschützung / Zersetzung / mehrere Produkte	Lit.
Model	lsubstanz	Anilidderivat	t <b>(3)</b>							
1	0,5	-	-	DMSO	1	10min/20h	0°C/RT/60°C	(+)	+	-
10	2	-	-	DMSO	5	2h/20h	RT	-	+	-
1	0,5	BaO+BaCO <sub>3</sub>	40	DMSO, DMF	0,5, 0,5	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	-	+	1
1	0,5	$(C_4H_9)_4N^+I^-$	10	EtOAc + NaOH 0,5n	0,5, 0,5	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	-	+	2
1	0,5	NaOH sol.	10	THF	1	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	-	(+)	3
1	0,5	NaOH sol.	10	DMF	1	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	-	_	3
1	0,5	NaH	10	THF	1	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	-	(+)	4
1	0,5	NaH	10	DMF	1	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	(+)	-	4
1	0,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	THF	1	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	-	(+)	-
1	0,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	DMF	1	10min/1h/20h	0°C/RT/60°C	_	_	-
Model	lsubstanz	Allylderivat (	(5)							
3	0,5	-	-	DMSO	1	2h/20h	RT	+	(+)	-
3	0,5	NaH	10	DMF	1	2h/20h/3d	RT/45°C	+	+	4

1: [189] 2: [190] 3: [191] 4: [180]



### 6.2.4 Methylierungsreaktionen mit anderen Reagenzien und am Polymer

Außer mit Methyliodid, Methyltriflat und Dimethylsulfat, wurden wenige Versuche auch nach Vorschriften von Kashman<sup>[192]</sup> mit Dimethylphosphit und Earle<sup>[193]</sup> mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat durchgeführt, welche jedoch ebenfalls laut DC-Analyse zu keinem positiven Ergebnis führten. Die Versuche sind in unten stehender Tabelle zusammengefasst.

Edukt [mg]	Methylierungs- mittel	Menge [ml], [mg]	Base	m [mg]	Lösungs- mittel	v [ml]	t	°C	Methylierung / höher laufendes Produkt	Entschützung / Zersetzung / mehrere Produkte	Lit.		
Model	Modellsubstanz Anilidderivat (3)												
1	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> POH	0,1	TsOH cat.	2	-	-	30min/1h/20h	90°C	_	_	1		
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10	2,6-di-t-Bupy	10	$\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	1	20h	RT	+	+	2		
Model	Modellsubstanz Allylderivat (5)												
1	$(CH_3)_3O^+BF_4^-$	10	2,6-di-t-Bupy	10	$CH_2Cl_2$	1	20h/3d	RT	+	+	2		

1: [192] 2: [193]

 Tabelle 12
 Methylierungsreaktionen mit Dimethylphosphit und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat.

Einige der oben beschriebenen, zunächst erfolgversprechenderen Versuche wurden parallel zu den Reaktionen an den Modellverbindungen an geringen Mengen der anilidstabilisierten Viskose (meist 10 mg) durchgeführt. Methylierungen, bei denen höher laufende Produkte erhalten werden konnten, gelangen in diesem Fall nur bei Verwendung von Natriumhydrid bzw. Dimsyl als Promotor. Unter den sehr basischen Bedingungen trat jedoch gleichzeitig Entschützung auf (siehe Tabelle 13).

Edukt [mg]	Methylierungs- mittel	v [ml]	Base	Menge [ml], [mg]	Lösungs- mittel	v [ml]	°C	Methylierung / höher laufendes Produkt	Entschützung / Zersetzung / mehrere Produkte	Lit.
10	MeI	0,115	NaH	6	THF	1	RT	-	+	1
10	MeI	0,115	NaH	6	DMSO	1	RT	-	+	2
10	MeI	0,115	KOH sol.	20	DMSO	1	RT	-	_	2
10	MeI	0,115	NaOH sol.	15	DMSO	1	RT	-	_	2
10	MeI	0,115	LiOH sol	15	DMSO	1	RT	-	_	-
10	MeI	0,1	NaOH sol.	15	DMF	1	RT	-	_	2
10	MeI	0,1	NaOH sol.	15	THF	1	RT	-	_	2
10	MeI	0,115	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sol.	25	DMSO	1	RT	-	-	-
10	MeI	0,1	AlCl <sub>3</sub>	50	THF	2	RT	-	-	-
10	MeI	0,115	AlCl <sub>3</sub>	49	THF	1	RT	-	_	-
10	MeI	0,115	t-BuOK	42	DMSO	1	RT	-	_	-
10	MeI	0,1	t-BuOK + NaOH	42, 8	DMSO	2	RT	-	-	2
10	MeI	0,1	t-BuOK + NaOH	42, 8	DMF	1	RT	-	-	2
10	MeI	0,1	t-BuOK + NaOH	42, 8	THF	1	RT	-	-	2
10	MeI	1	Dimsyl	1	DMSO	1	RT	+	+	-
10	MeI	0,5	Dimsyl (gereinigt)	0,5	DMSO	1	RT	+	+	-
5	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> POH	0,5	TsOH cat.	cat.	-	-	90	-	_	3
10	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> POH	0,5	TsOH cat.	10	-	-	90	-	-	3

1: [180] 2: [182] 3: [192]

Tabelle 13Ausgewählte Methylierungsreaktionen (je 10 min, 1h und 20h) an anilidstabilisierter<br/>Viskose (7, Viskose 1).

#### 6.2.5 Methylierungsreaktion mit Trimethylsilyldiazomethan

Der Grund für die Probleme bei der Methylierung der freien Hydroxylgruppen stabilisierten Xanthogenaten liegt vor allem in der hohen Empfindlichkeit der alkylierten Xanthogenate gegenüber basischen Bedingungen, während die Stabilität im saueren Milieu wesentlich höher ist. In NMR-Studien wurde ein stabiler pH-Bereich für die anilidstabilisierte Xanthogenatgruppe von ca. pH 2 bis 9 ermittelt <sup>[121]</sup>. Die zunächst durchgeführten Versuche, die zumeist zu den Standardreaktionen für Methylierungen gehören, insbesondere Methoden die Dimsyl, NaH oder gepulvertes NaOH verwenden, sind jedoch stark basisch, so dass es zum Verlust der Schutzgruppe kam.

Sehr wenige Methylierungsreaktionen sind für saure Bedingungen beschrieben. Eine ausgefallene Reaktion von Aoyama und Shioiri<sup>[194]</sup> arbeitet jedoch im sauren Milieu. Außerdem verlangen die Reaktionsbedingungen keine Wasserfreiheit. Dies ist bei der Arbeit mit teilderivatisierten Cellulosederivaten von Vorteil, da durch die freien Hydroxylgruppen der Cellulosegrundkette häufig eine schwer zu entfernende Restfeuchte vorhanden ist.

Die Reaktion an der Modellsubstanz verläuft in Dichlormethan, dem Lösungsmittel der Originalvorschrift, nur unvollständig. Es wurden deshalb verschiedene andere Lösungsmittel untersucht. Tabelle 14 liefert einen Überblick über die dazu durchgeführten Versuche. Letztlich konnte bei Verwendung von Toluol ein vollständiger Umsatz der Modellsubstanzen erzielt werden.

Das methylierte Produkt setzt sich aus zwei verschiedenen Substanzen zusammen. Zum einen das normale, zu erwartende Produkt mit methylierter Hydroxylgruppe (23), zum anderen eine Substanz bei der zusätzlich eine Methylgruppe am Schwefel eingefügt wurde (24). Wird an der Produktmischung anschließend durch Zugabe von Natriummethanolat die stabilisierte Xanthogenatgruppe abgespalten, so erhält man jedoch nur ein Produkt, Monomethoxycyclohexandiol.

Die Reaktionen sind in Abbildung 86 und für die entsprechende Reaktion am Polymer in Abbildung 87 dargestellt.



Abbildung 86 Direkte Methylierung und Entschützung der Anilid-Modellsubstanz.



Abbildung 87 Direkte Methylierung und Entschützung der anilidstabilisierten Viskose.

Der Reaktionsverlauf am Polymer ist etwas verschieden zur Reaktion am Monomer. Wird, wie bei der Modellreaktion, in Toluol gearbeitet, so liegt das Polymer dort nicht in Lösung vor, sondern die Reaktion muss heterogen geführt werden. Nachteilig ist weiterhin, dass sich die Konsistenz des Polymers mit dem Fortschritt der Reaktion verändert und es dadurch zu einem Anlegen des Polymers an die Gefäßwand kommen kann.

Um die Reaktion unter diesen Bedingungen dennoch zu gewährleisten, wurden Versuche mit einem Zusatz von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) durchgeführt (siehe Tabelle 14). TBAF bildet zusammen mit DMSO ein sehr effektives Lösungssystem für Cellulose und Cellulosederivate und fungiert als Lösungsvermittler <sup>[24, 25, 112, 195-197]</sup>.

In der folgenden Tabelle sind Versuche, die zur direkten Methylierung mit Trimethylsilyldiazomethan in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, mit den jeweiligen Versuchsbedingungen zusammengefasst.

Die Analytik des modifizierten Polymers stützt sich im Wesentlichen auf das Vorhandensein von OCH<sub>3</sub>-Gruppen. Als Analysemethoden wurden NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, sowie Gaschromatographie gewählt.

Die Schwierigkeit der Analysen an den direkt methylierten Viskosen liegt in der Tatsache, dass bereits im Ausgangsmaterial, dem anilidstabilisierten Cellulosexanthogenat, im Derivatisierungsrest eine N-Methylierung vorliegt. Es ist daher vor einer Entschützung lediglich ein quantitativer Vergleich möglich.

Im IR-Spektrum finden sich charakteristische Banden laut Literatur <sup>[89, 198-200]</sup> zum einen im Bereich um 2800 cm<sup>-1</sup> (>N-CH<sub>3</sub>: 2820-2780 cm<sup>-1</sup>, -O-CH<sub>3</sub>: 2850-2810 cm<sup>-1</sup>), wobei hier jedoch nur eine breite Bande um 2900 cm<sup>-1</sup> zu finden ist. Zum anderen finden sich drei Banden für -CH<sub>3</sub> um 1450 cm<sup>-1</sup> (Bereiche 1470-1430 cm<sup>-1</sup> und 1390-1370 cm<sup>-1</sup>). Eine Bande für die C-H-Bindung findet sich bei 1238 cm<sup>-1</sup> (Bereich 1250-1000 cm<sup>-1</sup>), für die Etherbindung C-O-C bei 1100 cm<sup>-1</sup> (Bereich 1150-1070 cm<sup>-1</sup>) und bei 1652 cm<sup>-1</sup> (Bereich 1635-1675 cm<sup>-1</sup>) liegt eine Bande die für die C(=O)-N-CH<sub>3</sub>-Gruppe charakteristisch ist.

In Abbildung 88 sind IR-Spektren der unmethylierten Modellsubstanz (**3**) und der methylierten Modellsubstanz (**23**), auf die Anilidgruppe bei 1652 cm<sup>-1</sup> normiert, abgebildet. Das Spektrum zeigt die oben beschriebenen Banden und weist in den für die Methylgruppe charakteristischen Bereichen eine Steigerung der Intensitäten auf.

Edukt	Menge	Säure	Menge	Menge	Lösungs- mittel	V [ml]	Zusatz	ν [μ1]	Pro- dukt
Anilid (3)	0,1 mmol, 34 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,1 mmol, 14,9 μl	0,2 mmol, 100 μl	$CH_2Cl_2$	1			+
Anilid (3)	0,05 mmol, 17 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,05 mmol, 7,5 μl	0,1 mmol, 50 μl	$CH_2Cl_2$	0,5			+
Anilid (3)	0,02 mmol, 7 mg	TMS-Triflat	0,027 mmol, 4,5mg, 3,6 µl	0,1 mmol, 100 μl	$CH_2Cl_2$	0,6			-
Anilid (3)	0,05 mmol, 17 mg	$\mathrm{HBF}_{4~\mathrm{aq}}$ 48 %	0,05 mmol, 7,5 μl	0,12 mmol, 60 μl	THF	1			(+)
Anilid (3)	0,02 mmol, 7 mg	HBF <sub>4</sub> 54 % in Diethylether	0,044 mmol, 3 μl	0,2 mmol, 100 μl	THF	1			_
Anilid (3)	0,03 mmol, 10 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,067 mmol, 10 μl	0,28 mmol, 140 μl	THF	0,5	TBAF 1,1 M in THF	175	_
Anilid (3)	0,02 mmol, 7 mg	$\mathrm{HBF}_{4~\mathrm{aq}}$ 48 %	0,05 mmol, 3 μl	0,1 mmol, 50 μl	DMF	0,5			_
Anilid (3)	0,03 mmol, 10 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,067 mmol, 10 μl	0,28 mmol, 140 μl	DMF	0,5	TBAF 1,1 M in THF	175	_
Anilid (3)	0,03 mmol, 10 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,067 mmol, 10 μl	0,28 mmol, 140 μl	DMSO	0,5	TBAF 1,1 M in THF	175	_
Anilid (3)	0,03 mmol, 10 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,067 mmol, 10 μl	0,28 mmol, 140 μl	DMAc	0,5	TBAF 1,1 M in THF	175	_
Anilid (3)	0,02 mmol, 7 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,13 mmol, 8 μl	0,1 mmol, 100 μl	Toluen	0,5			+
Anilid (3)	0,03 mmol, 10 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,067 mmol, 10 μl	0,28 mmol, 140 μl	Toluen	0,5	TBAF 1,1 M in THF	175	_
Allyl (5)	0,17 mmol, 40 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,067 mmol, 10 μl	0,1 mmol, 100 μl	Toluen	0,5			+
Viskose 1 anilid- stabilisiert	10 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,08 mmol, 12 μl	1,0 mmol, 500 μl	Toluen	2			(-)
Viskose 1 anilid- stabilisiert	55 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,81 mmol, 50µl	2,0 mmol, 1000 μl	Toluen	10			(-)
Viskose 1 anilid- stabilisiert	25 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	0,65 mmol, 40 μl	1,0 mmol, 500 µl	Toluen	1	TBAF 1,1 M in THF	175	(-)
Viskose 1 anilid- stabilisiert 3 Zyklen	55 mg	HBF <sub>4 aq</sub> 48 %	25 + 25 + 10 μl	je 0,5 mmol, 250 μl	Toluen	10 + 7 + 4			(-)

Tabelle 14Methylierungsversuche mit Trimethyldiazomethan (2M in Hexan).

Leider liegen einige der charakteristischen Bereiche bei der Polymerprobe im Bereich der Hauptbande um 1000 cm<sup>-1</sup>. Dies erschwert die Normierung und Auswertung, nachdem es zusätzlich noch zu Verschiebungen der einzelnen Banden kommt.

Abbildung 89 zeigt im Vergleich das FT-IR-Spektrum einer anilidstabilisierten Viskose (Viskose 1) vor und nach direkter Methylierung. Deutlich ist darin die Zunahme von charakteristischen Banden festzustellen. Eine Quantifizierung ist jedoch aufgrund der Lage der Banden nicht möglich.



Abbildung 88 IR-Spektren der unmethylierten Modellsubstanz (3) und der methylierten Modellsubstanz (23), normiert auf 1652 cm<sup>-1</sup>.



Abbildung 89 FT-IR-Spektren der anilidstabilisierten Viskose 1 vor (8) und nach der direkten Methylierung (27), normiert auf 1650 cm<sup>-1</sup>.

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung der methylierten, entschützten Proben stellt die relativ schlechte Löslichkeit das Hauptproblem dar. Zudem liegen die OCH<sub>3</sub>-Signale bei ca. 3,5 ppm und werden deshalb von den Methylgruppen des Lösungsmittels (DMSO-d<sub>6</sub>) überdeckt. Bei erhöhten Temperaturen kann man das Lösungsmittelsignal jedoch verschieben. Das Vorhandensein von Methylgruppen scheint eindeutig, lediglich eine Quantifizierung ist wegen der sehr schlechten Spektrenqualität und dem äußerst ungünstigen Verhältnis von gelöstem Probensignal zu Lösungsmittelsignal nicht sinnvoll.

Die Verwendung von ultraschallabgebauten Proben könnte, zusammen mit der Anwendung höherer Temperaturen und anderer Lösungsmittel in diesem Zusammenhang Lösungswege aufzeigen.



bbildung 90 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von methylierter, anilidstabilisierter Viskose 1 (25), in DMSO-d<sub>6</sub> bei 57 °C, (x = Lösungsmittelsignale).

Die Elementaranalysen erwiesen sich im Falle des Polymers als sehr schwierig, da Lösungsmittel im Polymer eingeschlossen bleiben und auch durch mehrmaliges Umfällen und ausgiebiges Trocknen an der Hochvacuumpumpe nicht entfernbar sind. Durch die notwendige Verwendung von DMSO oder DMAc stimmen im Folgenden bei den Analysen jeweils die N- bzw. S-Werte nicht, das heißt das an sich feste Verhältnis N/S stimmt nicht mit den erwarteten Werten überein. Die gaschromatographischen Untersuchungen stellen das Endziel einer Analyse der Substituentenverteilung auf Monomerebene dar, da durch sie die Verteilung der Substitution auf die Positionen 2, 3 und 6 in der AGU geklärt werden kann.

Hierzu wurde das methylierte Polymer zunächst decarbaniliert und dann einer säurekatalysierten Hydrolyse unterzogen. Die so erhaltene Mischung aus methylierten Glucosebausteinen wurde zur Aufbereitung für die Gaschromatographie dann reduziert und acetyliert.

In Abbildung 91 ist ein Chromatogramm einer solchen Trennung eines  $H_2SO_4$ -Hydrolysats (Bedingungen siehe 11.3) einer direkt methylierten Viskose 2-Probe mit der Zuordnung der Zuckerbausteine gezeigt. Zu beachten ist, dass die Methylierung ein inverses Muster der ursprünglichen Substitution liefert. Dreifach methylierte Derivate entsprechen somit im Ausgangsstoff einer unsubstituierten Anhydroglucoseeinheit.

Wie bereits aus dem Chromatogramm durch die Verhältnisse der Einzelkomponenten leicht ersichtlich ist, ist es bislang noch nicht möglich eine vollständige Methylierung der freien Hydroxylgruppen der stabilisierten Viskose zu erhalten. In Fall einer vollständigen Methylierung der freien Hydroxylgruppen müssten durch das sich ergebende inverse Substitutionsmuster mehr dreifach substituierte und weniger nicht substituierte Produkte auftreten und sich insgesamt bei einer Ausgangssubstitution von z. B. DS 0,5 ein DS der Methylierung von 2,5 ergeben.



Abbildung 91 Gaschromatographische Trennung eines H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Hydrolysats aus direkt methylierter, anilidstabilisierter Viskose 2 mit Zuordnung der getrennten Alditolbausteine.

In

Tabelle 15 sind die Integrale dieser Trennung ausgewertet. Dabei wurden die einzelnen Derivate entsprechend ihrer Substitution (keine, einfach, zweifach, dreifach) mit den Faktoren 0 bis 3 gewichtet, um eine entsprechende Größe für die Gesamtsubstitution zu erhalten. Es ergibt sich ein prozentuales Verhältnis von substituierten und unsubstituierten Hydroxylgruppen von ca. 52 % zu 48 %, was einem  $DS_{Methyl}$  von 1,55 bzw. einem  $DS_{Xanthogenat}$  von 1,45 entspricht. Bei einer vollständigen Methylierung der freien Hydroxylgruppen wäre jedoch bei einem  $DS_{Xanthogenat}$  von 0,54 ein  $DS_{Methyl}$  von 2,46 und somit ein Verhältnis von 82 % zu 18 % zu erwarten. Die Berücksichtigung der effective carbon response-Faktoren (ecr) nach Sweet, Shapiro und Albersheim <sup>[201]</sup> für die korrekte Mengenermittlung aus den Integralen ändert das gefundene Verhältnis nur unwesentlich.

Gefundene Derivate	korrespondierende Ausgangs- substitution	Integral	Prozent	Integral ecr	Prozent ecr	Faktor Substitu- enten	Faktor OH- Gruppen	Summe Substituenten	Summe OH- Gruppen	Summe Substituenten ecr	Summe OH- Gruppen ecr
Glucose	2,3,6-OMe-Glc	34,9	24,0	49,9	26,2	3	0	71,9	0,0	78,5	0,0
3-OMe-Glc	2,6-OMe-Glc	10,4	7,1	14,1	7,4	2	1	14,3	7,1	14,8	7,4
2-OMe-Glc	3,6-OMe-Glc	10,6	7,3	14,3	7,5	2	1	14,6	7,3	15,0	7,5
6-OMe-Glc	2,3-OMe-Glc	22,3	15,3	29,7	15,6	2	1	30,6	15,3	31,2	15,6
2,3-OMe-Glc	6-OMe-Glc	8,8	6,0	11,1	5,8	1	2	6,0	12,1	5,8	11,7
3,6-OMe-Glc	2-OMe-Glc	15,1	10,4	18,9	9,9	1	2	10,4	20,7	9,9	19,8
2,6-OMe-Glc	3-OMe-Glc	10,9	7,5	13,6	7,2	1	2	7,5	15,0	7,2	14,3
2,3,6-OMe-Glc	Glucose	32,7	22,4	38,9	20,4	0	3	0,0	67,3	0,0	61,3
Σ		145,7	100,0	190,54	100,0			155,2	144,8	162,4	137,6
Prozent von $\Sigma$								51,7	48,3	54,1	45,9
								DS <sub>Methyl</sub>	1,55	DS <sub>Methyl ecr</sub>	1,62
								Ds <sub>xan</sub>	1,45	DS <sub>xan ecr</sub>	1,38

#### Tabelle 15Auswertung der Flächenintegrale der Trennung aus Abbildung 91.

Dies bedeutet, dass eine große Zahl von Hydroxylgruppen unmethyliert bleibt und somit auch eine Auswertung der verschiedenen Derivate nach einem Substitutionsmuster an der AGU nicht möglich ist.

Um zu einer vollständigen Methylierung zu gelangen, sind jedoch noch einige Möglichkeiten vorhanden. Zum einen ist die Methylierungsmethode, vor allem in Hinblick auf das Lösungsmittel, noch nicht hinreichend optimiert. Hier wäre es z. B. möglich mit Lösungsmittelmischungen zu arbeiten, die zum einen eine Lösung des Polymers gewährleisten, zum anderen den Reaktionsverlauf ausreichend unterstützen.

Zum anderen wird bei Methylierungen von Polymeren meist mehrzyklisch gearbeitet, das heißt die Methylierung wird mehrfach wiederholt bis eine vollständige Substitution der Hydroxylgruppen vorliegt.

Auftretende Schwierigkeiten mit der Löslichkeit des Polymers und der damit verbundenen Reaktionsträgheit kann dadurch entgegnet werden, dass die Polymerproben vor der Methylierung einem intensiven Ultraschallabbau unterzogen werden.

Insgesamt bestehen gute Aussichten in dem gewählten Reaktionssystem zu vollständig methylierten Proben zu gelangen, mit denen letztlich eine Auswertung des Xanthogenierungsmusters an der AGU gelingt.

# **EXPERIMENTELLER TEIL – MATERIAL UND METHODEN**

# 7 Allgemeines

**Dünnschichtchromatographie:** Kieselgel-Fertigplatten 60  $F_{254}$  0,25 mm 5 x 10 cm (MERCK), Detektion: Anisaldehyd-Tauchreagens (180 ml Ethanol abs., 10 ml Anisaldehyd, 10 ml  $H_2SO_4$ konz., 2 ml Eisessig), Fluoreszenzlöschung der Platte im UV-Licht bei 254 nm bzw. Fluoreszenz bei 366 nm.

**FT-IR-Spektren:** Vertex 70 (BRUKER), Auswertung: Opus 5.5 (BRUKER), die Proben wurden als KBr-Pressling untersucht.

**GC-Spektren:** Kontroller: 7673 Controller (HEWLETT PACKARD), Probengeber: 7673 GC/SFC Injector (HEWLETT PACKARD) Gaschromatograph: 5890 Series II Gas Chromatograph (HEWLETT PACKARD).

**GPC-System 1:** Lösungsmittelentgaser: Degasys DG-1310 (GYNKOTEK), Laufmittelpumpe: 420 (KONTRON), Pulsdämpfer, Probengeber: G1313A ALS (HEWLETT PACKARD), Säulenofen: STH 585 (GYNKOTEK), Säulen: 4 x PL gel mixedA LS, 20  $\mu$ m, 7.5 x 300 mm, UV-Detektor: UVDAD 340S (DIONEX) and 2151 (LKB), MALLS-Detektor: Dawn DSP (WYATT) mit 10 mW Argonionen-Laser ( $\lambda_0$  488 nm), RI-Detektor: RI-71 (SHODEX), Auswertung: Chromeleon (GYNKOSOFT), Astra 4.73 (WYATT), GRAMS/32 (THERMOGALACTIC).

**GPC-System 2:** Laufmittelpumpe: Smartline 1000 (KNAUER), Vorsäule PSS\footnote Gram (10 μm, 8 x 50 mm) (PSS), Säulenofen: Croco-Cil (ERCATECH), Säulen: Vorsäule (7μm, 8 x 50 mm), PFG Pro 100 Å (5 μm, 8 x 300 mm), PFG Pro 300 Å (5 μm, 8 x 300 mm) (PSS), UV-Detektor: LC1200 UV/VIS-Detector (POLYMER LABORATORIES), Viskosimeter: Viscosimeter Detector H502B (VISCOTEK), RI-Detektor: RI-71 (SHODEX), Auswertung: WINGPC 7.20 (PSS).

Die Trennung erfolgte in DMAc/LiCl. Hierzu wurden die getrockneten Proben in 1,5 ml des Laufmittels (DMAc, PROMOCHEM, HPLC grade mit 9 g/l (GPC-System 1) oder 5 g/l LiCl (GPC-System 2)) für eine Konzentration von 4 mg/ml gelöst, über Nacht geschüttelt und anschließend durch einen 0,45  $\mu$ m Membranfilter filtriert. Die Trennung erfolgte bei einem Fluss von 0,5 ml/min.

**NMR-Spektren:** DPX 300 (BRUKER), 300 MHz bei <sup>1</sup>H-NMR und 75,47 MHz bei <sup>13</sup>C-NMR, interner Standard: TMS oder Lösungsmittelpeak.

Säulenchromatographie: Kieselgel G 60 0,04–0,063 mm.

**UV/Vis-Spektren:** Uvikon Spectrophotometer 931 (KONTRON) und Spectrophotometer U-3010 (HITACHI), Küvetten: Plastibrand Einmal-Küvetten 2,5 ml makro PS (BRAND) und Quarz-Küvetten (BRAND).

Ultraschallbad: Sonorex RK 100 (35 kHz, 80/160 W) (BANDELIN).

# 8 Modellreaktionen

## 8.1 Xanthogenierung und Stabilisierung

# Dithiocarbonsäure-*O*-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester-*S*-[(*N*-methyl-*N*-phenyl-carbamoyl)methyl]-ester 3

In einen 50 ml Kolben wurden 116 mg (1,0 mmol) *trans*-1,2-Cyclohexandiol **1** in trockenem THF (10 ml) unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt und ein Äquivalent Natriumhydrid (40 mg, 60 %ige Suspension, 1,0 mmol) wurde zugegeben und die Suspension eine Stunde gerührt. Durch ein Septum wurden 1,2 Äquivalente Kohlenstoffdisulfid (72  $\mu$ l, 1,2 mmol) zugesetzt und eine Stunde weiter gerührt. 3 Äquivalente N-Methyl-N-phenyliodacetamid **2** (825 mg, 3 mmol), gelöst in trockenem THF (10 ml), wurden der Reaktionsmischung zugesetzt. Die Reaktion wurde mit Dünnschichtchromatographie verfolgt und nach ca. 2 h vor dem vollständigen Aufbrauchen des Ausgangsmaterials durch Zugabe von Wasser (1 ml) abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde sogleich gegen Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde anschließend mit Brine gegengeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor zur Trockene einrotiert. Die Isolierung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Toluol/Essigester, v/v = 6 :1). Das Produkt **3** wird als gelber Sirup erhalten. Die Ausbeute betrug 61 % (208 mg).

R<sub>f</sub> = 0,48 (Toluol/Essigester, v/v = 6 :1 ). <sup>1</sup>H NMR: δ 7.50 – 7.35 (m, 5H, Ar); 5.35 – 5.21 (m, 1H, H-1); 4.28 (d, 1H, OH); 3.97 (d, 1H, S-CH<sub>2</sub>); 3.88 – 3.77 (m, 1H, H-2); 3.30 (d, 1H, S-CH<sub>2</sub>); 3.29 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.32 – 2.27 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 2.13 – 2.00 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.78 – 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.50 – 1.24 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ 210.8 (C=S); 168.3 (C=O); 143.3, 130.6, 129.4, 127.7 (Ar); 89.6 (C-1); 72.4 (C-2); 38.4 (N-CH<sub>3</sub>); 37.0 (S-CH<sub>2</sub>); 32.7, 29.5, 24.26, 24.22 (CH<sub>2</sub>).  $C_{16}H_{21}O_3NS_2$  (339.48) ber. C 56.61, H 6.24, N 4.13, S 18.89; gef. C 56.41, H 6.37, N 4.17, S 18.98.

#### Dithiocarbonsäure-S-allylester-O-((2R)-hydroxy-(1R)-cyclohexyl)-ester 5

In einen 50 ml Kolben wurden 116 mg (1,0 mmol) *trans*-1,2-Cyclohexandiol **1** in trockenem THF unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt, ein Äquivalent Natriumhydrid (40 mg, 60 %ige Suspension, 1,0 mmol) wurde zugegeben und die Suspension eine Stunde gerührt. Durch ein Septum wurden 1,2 Äquivalente Kohlenstoffdisulfid (72 µl, 1,2 mmol)

zugesetzt, eine Stunde weiter gerührt und dann 3 Äquivalente Allylbromid 4 (258  $\mu$ l, 3 mmol) der Reaktionsmischung zugesetzt. Die Reaktion wurde mit Dünnschichtchromatographie verfolgt und nach ca. 2 h vor dem vollständigen Aufbrauchen des Ausgangsmaterials durch Zugabe von Wasser (1 ml) abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde sogleich gegen Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde anschließend mit Brine gegengeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor zur Trockene einrotiert. Die Isolierung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Hexan/Essigester, v/v = 5 : 1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 87 % (201 mg) als hellgelber Sirup erhalten.

 $R_f = 0,26$  (Hexan/Essigester, v/v = 5 : 1). <sup>1</sup>H NMR: δ 5.97 – 5.82 (m, 1H, Allyl); 5.44 – 5.36 (m, 1H, CH-OC(=S)); 5.24 (m, 2H, Allyl); 3.84 – 3.70 (m, 2H, Allyl); 3.83 – 3.74 (m, 1H, H-2); 2.32 – 2.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.11 – 2.05 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.74 – 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.48 – 1.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ 214.1 (C=S); 132.1, 118.9 (Allyl); 87.4 (C-1); 72.5 (C-OH); 38.9 (Allyl), 32.9, 29.1, 23.8, 23.7 (CH<sub>2</sub>).

## 8.2 Carbanilierung

# Dithiocarbonsäure-*S*-[(*N*-methyl-*N*-phenyl-carbamoyl)-methyl]-ester-*O*-(1*R*,2*R*-phenylcarbamoyloxy-cyclohexyl)-ester 9

0,64 mmol (215,5 mg) **3** und 5 Äquivalente (0,26 ml, 3,2 mmol) trockenes Pyridin wurden in 5 ml trockenem DMF gelöst. Zu der Mischung wurde Molsieb 3 Å gegeben und 5 h lang gerührt. 5 Äquivalente Phenylisocyanat (0,35 ml, 3,2 mmol) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre bei 60 °C über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0,5 ml Methanol abgebrochen und die Reaktionsmischung mit Dichlormethan gegen Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Natriumhydrogensulfatlösung und Wasser gegengeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert. Die Trennung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Hexan/Ethylacetat v/v = 3 : 1). Das Produkt **9** wurde als durchsichtiger zäher Sirup erhalten. Die Ausbeute betrug nach Aufarbeitung 59 % (173 mg).  $R_f = 0,26$  (Hexan/Ethylacetat v/v = 3 : 1). <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  7.40 – 6.91 (m, 10H, Ar); 5.54 – 5.46 (m, 1H, H-1); 4.81 – 4.75 (m, 1H, H-2); 3.71 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-C=O); 3.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  213.9 (C=S); 166.3 (CH<sub>2</sub>-C=O); 152.9

(O-C=O); 143.1 (N-Ar); 138.0 (N-Ar); 130.1, 129.0, 128.9, 128.4, 127.3, 123.6, 123.5, 123.3,

120.6, 118.8 (Ar); 83.7 (C-1); 74.8 (C-2); 39.3 (N-CH<sub>3</sub>); 37.9 (CH<sub>2</sub>-C=O); 30.6 (CH<sub>2</sub>); 29.3 (CH<sub>2</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>); 23.3 (CH<sub>2</sub>). C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (458,60) ber. C 60.24, H 5.71, N 6.11, O 13.95, S 13.98; gef. C 59.75, H 5.74, N 6.08, S 13.43.

#### Dithiocarbonsäure-S-allylester-O-(1R,2R-phenylcarbamoyloxy-cyclohexyl)-ester 10

2 mmol (465 mg) **5** und 5 Äquivalente (0,8 ml, 10 mmol) trockenes Pyridin wurden in 5 ml trockenem DMF gelöst. Zu der Mischung wurde Molsieb 3 Å gegeben und 5 h lang gerührt. 5 Äquivalente Phenylisocyanat (1 ml, 10 mmol) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre bei 60 °C über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 ml Methanol abgebrochen und die Reaktionsmischung mit Dichlormethan gegen Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Natriumhydrogensulfatlösung und Wasser gegengeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert. Die Trennung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Hexan/Ethylacetat v/v = 15 : 1). Das Produkt wurde als kristallines Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 47 % (330 mg), das Produkt konnte aus Methanol / Wasser rekristallisiert werden.

( $R_f = 0.34$ , Hexan/Ethylacetat, v/v = 8 : 1) Schmelzpunkt: 171–172 °C. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  7.38 – 7.03 (m, 5H, Ar); 5.87 – 5.73 (m, 1H, Allyl); 5.69 – 5.61 (m, 1H, CH-OC=S); 5.24 (m, 1H, Allyl); 5.09 (m, 1H, Allyl); 5.07 – 4.98 (CH-OC=O); 3.78 – 3.64 (m, 2H, Allyl); 2.34 – 2.19 (m, 2H, CH2); 1.80 – 1.77 (m, 2H, CH2); 1.52 – 1.36 (m, 4H, CH2). 13C NMR:  $\delta$  213.6 (C=S); 152.6 (C=O); 137.7 (Ar), 131.6 (Allyl), 129.0, 123.5 (Ar); 118.8 (Allyl); 83.1 (CH-OC=S); 76.6 (Allyl); 74.2 (CH-OC=O); 38.3 (Allyl); 30.6, 29.4, 23.4, 23.4 (CH2).

MS (MALDI–TOF): 374.4 (M+Na+). C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub> (351.49) ber. C 58.09, H 6.02, N 3.98, S 18.24; gef. C 58.84, H 6.25, N 3.91, S 16.25.

### 8.3 Umwandlung von Dithiocarbonat in Monothiocarbonat

# Thiocarbonsäure-*S*-[(*N*-methyl-*N*-phenyl-carbamoyl)-methyl]-ester-*O*-(1*R*,2*R*-phenylcarbamoyloxy-cyclohexyl)-ester 13

190 mg (0,415 mmol) **9** wurden in einer Mischung aus 30 ml Dioxan und 7,5 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 1,5 Äquivalenten (200 mg, 0,623 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 25 ml desselben Lösungsmittelgemisches gegeben. Es wurde dann so lange 2M Essigsäure zugegeben (ca. 2 ml) bis die gelbe Farbe des ausgefallenen Quecksilber(II)oxids verschwand. Nach einer Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung zur Entfernung des ausgefallenen Quecksilberkomplexes über ein Celite<sup>®</sup>-Filterbett abgezogen und es wurde mit Dioxan nachgewaschen. Zur filtrierten Lösung wurde Wasser zugegeben, mehrfach gegen Ethylacetat ausgeschüttelt und die vereinigten Ethylacetatlösungen über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert. Die Trennung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Hexan/Ethylacetat, v/v = 3 : 1) Die Ausbeute des gelblichen Sirups lag bei 89 % (163 mg). R<sub>f</sub> = 0,34 (Hexan/Ethylacetat, v/v = 3 : 1). <sup>1</sup>H NMR: 8 7.55 – 7.24 (m, 10H, Ar); 4.79 – 4.72 (m, 1H, H-1); 4.63 – 4.55 (m, 1H, H-2); 3.52 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>-C=O); 3.30 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.04 (m, 2H,

CH<sub>2</sub>); 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.65 – 1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.42 – 1.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

#### Thiocarbonsäure-S-allylester-O-(1R,2R-phenylcarbamoyloxy-cyclohexyl)-ester 14

110 mg (0,313 mmol) **10** (siehe 8.2) wurden in einer Mischung aus 30 ml Dioxan und 7,5 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 1,5 Äquivalenten (150 mg, 0,47 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 25 ml desselben Lösungsmittelgemisches gegeben. Es wurde dann so lange 2M Essigsäure zugegeben (ca. 2 ml) bis die gelbe Farbe des ausgefallenen Quecksilber(II)-oxids verschwand. Nach einer Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung zur Entfernung des ausgefallenen Quecksilberkomplexes über ein Celite<sup>®</sup>-Filterbett abgezogen und es wurde mit Dioxan nachgewaschen. Zur filtrierten Lösung wurde Wasser zugegeben, mehrfach gegen Ethylacetat ausgeschüttelt und die vereinigten Ethylacetatlösungen über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert. Die Trennung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Hexan/Ethylacetat, v/v = 10 : 1). Die Ausbeute des farblosen Sirups lag bei 88 % (92 mg).

R<sub>f</sub> = 0.26 (Hexan/Ethylacetat, v/v = 10 : 1). <sup>1</sup>H NMR: δ 7.39 – 7.03 (m, 5H, Ar); 6.62 (s, 1H, NH); 5.80 (m, 1H, Allyl); 5.22 (dd, 1H, Allyl); 5.06 (dd, 1H, Allyl); 4.99 – 4.92 (m, 1H, CH-OC=O); 4.83 – 4.75 (m, 1H, CH-OC=S); 3.47 (m, 2H, Allyl); 2.22 – 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.78 – 1.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.57 – 1.32 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ 170.4 (C(=O)S); 152.6 (C(=O)N); 137.8 Ar; 133.0 (Allyl); 129.0, 119.9 Ar; 118.0 (Allyl); 76.6 (Allyl); 74.6 (CH-OC(=O)); 33.8, 30.4, 30.2, 23.3 (CH<sub>2</sub>).  $C_{17}H_{21}NO_4S$  (335.43) ber. C 60.87, H 6.31, N 4.18, S 9.56 gef. C 60.94, H 6.55, N 4.13, S 9.02.

## 8.4 Abspaltung des Monothiocarbonats

#### 2R-phenylcarbamoyloxy-1R-cyclohexanol 17

Variante a)

100 mg (0,26 mmol) **13** wurden in 25 ml trockenem THF gelöst und 5 ml trockenes Trimethylphosphat zugegeben. Unter Rühren wurden 1,5 Äquivalente (0,39 mmol, 444  $\mu$ l) einer 0,88 M Natriummethanolatlösung in Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Mischung wurde dann mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gegengeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert. Die Trennung erfolgte durch Kieselgelchromatographie (Hexan/Ethylacetat, v/v = 1 : 1). Das Produkt bildet einen durchsichtigen zähen Sirup. Die Ausbeute lag bei 96 % (59 mg).

Variante b)

100 mg (0,3 mmol) **14** (siehe 8.3) wurden in 25 ml trockenem THF gelöst und 5 ml trockenes Trimethylphosphat wurden zugegeben. Unter Rühren wurden 1,5 Äquivalente (0,45 mmol, 512 µl, 0,88 M) einer Natriummethanolatlösung in Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Mischung wurde dann mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gegengeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor einrotiert. Die Trennung erfolgte durch Kieselgelchromatographie (Hexan/Ethylacetat, v/v = 1 : 1). Das Produkt liegt als Sirup vor. Die Ausbeute lag bei 97 % (68 mg).  $R_f = 0.21$  (Hexan/Ethylacetat, v/v = 1 : 1). <sup>1</sup>H NMR: δ 7.38 – 7.01 (m, 6H, Ar and NH); 4.59 – 4.51 (m, 1H, CH-OC=O); 3.60 – 3.52 (m, 2H, CH-OH and OH); 2.13 – 2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.70 – 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.37 – 1.19 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ 154.0 (C=O); 137.8, 128.9, 123.3, 118.8 (Ar); 79.9 (CH-O-C=O); 72.8 (CH-OH); 33.1, 30.4, 23.8, 23.7 (CH<sub>2</sub>). C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (235.29) ber. C 66.36, H 7.28, N 5.95; gef. C 66.78, H 6.48, N 6.93.

## 8.5 Methylierung

#### (1R)-phenylcarbamoyloxy-(2R)-methoxy-cyclohexan 19

99 mg (0,421 mmol) **17** und 21 Äquivalente (8,85 mmol, 1,82 g) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin wurden in 30 ml trockenem Trimethylphosphat bei 60 °C gelöst. Es wurden ca. 2,5 g Molsieb 3 Å zugegeben und unter Argon fünf Stunden gerührt. Dann wurden 10 Äquivalente (4,21 mmol, 462 µl) Methyltrifluoromethansulfonat (Methyltriflat) durch ein Septum der Lösung zugegeben. Die Reaktion wurde über Dünnschichtchromatographie (Hexan/Ethylacetat, v/v = 4 : 1) verfolgt. Nach 2 Stunden war kein Edukt mehr vorhanden und die Reaktion wurde mit 1 ml Methanol gequencht und abgekühlt. Bei Zugabe von Ethylacetat fiel das Pyridinderivat aus der Lösung aus und konnte abdekantiert werden. Der Niederschlag wurde dreimal mit Ethylacetat nachgewaschen. Die Lösung wurde gegen Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Trennung erfolgte über Kieselgelchromatographie (Hexan/Essigester, v/v =6:1). Die Ausbeute des Sirup nach zweifachem Säulen lag bei 22,8 % (23,9 mg).

 $R_f = 0,40$  (Hexan/Ethylacetat, v/v = 4 : 1). <sup>1</sup>H NMR: δ 7.39 – 7.02 (m, 6H, Ar, NH); 4.76 (m, 1H, H-2); 3.39 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 3.22 (m, 1H, H-1); 2.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.74 – 1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.47 – 1.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ 153.0 (C=O); 138.0, 129.0, 128.6, 123.4, 123.2, 118.6 (Ar); 80.4 (C-1); 75.6 (C-2); 56.8 (O-CH<sub>3</sub>); 30.0 (CH<sub>2</sub>); 28.9 (CH<sub>2</sub>); 23.2 (CH<sub>2</sub>); 23.1 (CH<sub>2</sub>).

## 8.6 Decarbanilierung

#### 1-(R)-Methoxy-cyclohexan-2-(R)-ol 21

25 mg (0,1 mmol) **19** wurden bei Raumtemperatur in 1 ml einer 0,9 M Natriummethanolatlösung in Methanol (50 mg/ml) gelöst und gerührt. Nach 30 Minuten war die Substanz gemäß Dünnschichtchromatographie vollständig umgesetzt.

Die Mischung wurde mit Essigsäure neutralisiert und gegen Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat, v/v = 3 : 2). Die Umsetzung ist vollständig (97 %, 12 mg) man erhält einen Sirup.

 $R_f = 0,32$  (Hexan / Ethylacetat, v/v = 2 : 1). <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  3.45 – 3.37 (m, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.98 – 2.90 (m, 1H, H-1); 2.71 (m, 1H, H-2); 2.14 – 2.10 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 2.05 – 1.95 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.77 – 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.35 – 1.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), entspricht Shibata 1992 <sup>[202]</sup>.

# 9 Viskosederivatisierung

### 9.1 Stabilisierung mit Allylbromid zu 8

**Vorbereitung.** Zur Stabilisierung von 100 mg Cellulosexanthogenat wurde die entsprechende Menge der bei -70 °C tiefgefrorenen Viskose, nach leichtem Antauen, entnommen. War der Cellulosegehalt der Viskose nicht bekannt, so wurde mit etwa 8 bis 10 % gerechnet.

Die Viskose wurde in ein von außen mit Eis gekühltes Becherglas gegeben. Schrittweise wurden nun ca. 12 ml eisgekühltes RO-Wasser zugegeben und zwischenzeitlich die antauende Viskose mit einem Glasstab zerdrückt und verrührt bis eine klumpenfreie, dünnflüssige, gelb-orange Lösung entstand.

10 ml vorgekühlter stark basischer OH<sup>-</sup>-Ionentauscher (AMBERLITE IRA 402) wurde zu der Lösung gegeben und für 10 Minuten unter Eiskühlung am Magnetrührer gerührt.

Die nun fast farblose Lösung wurde mittels Wasserstrahlpumpe über eine Sinterglasfritte in eine Saugflasche abgezogen und der zurückbleibende Ionentauscher mit 75 ml eisgekühltem Wasser nachgewaschen. Die Saugflasche wurde ebenfalls mit Eis gekühlt.

Die Viskoselösung wurde in einen geeigneten gekühlten Rundkolben überführt und unter Rühren der pH-Wert der Lösung mit verdünnter Essigsäure auf pH 7 bis 7,5 eingestellt.

**Derivatisierung.** Zu der weiter gerührten Flüssigkeit wurde nun 2,5 mol Allylbromid 4 pro 1 mol AGU (für 1 g Viskose 103 µl Allylbromid) in etwas DMF (ca. 5 ml) zugegeben.

Nach Klärung der Suspension begannen nach einiger Zeit weiße Flocken aus der Lösung auszufallen. Die Reaktionsmischung wurde noch für eine weitere Stunde gekühlt gerührt. Es empfiehlt sich die Mischung dann gekühlt über Nacht stehen zu lassen, da dadurch eine bessere Filtrierbarkeit erzielt wird und sicher gestellt ist, dass das stabilisierte Polymer vollständig ausgefallen ist.

**Reinigung.** Das abgesetzte Polymer wurde mit einer Filternutsche über ein Filterblatt abgezogen und zunächst mit ca. 500 ml RO-Wasser, dann mit ca. 50 ml Aceton und schließlich mit einigen ml Diethylether gewaschen. Dabei wurde darauf geachtet dass der Filterkuchen nie trocken läuft, da sonst ein gleichmäßiger Lösungsmittelaustausch nicht mehr möglich ist. Die stabilisierte Viskose, ein weißes Pulver, konnte entweder getrocknet werden (Lufttrocknen im Abzug, danach an der Vakuumpumpe) oder unter Diethylether aufbewahrt werden. Die Probe wurde bei längerer Lagerung tiefgekühlt.

Eine weitere Reinigung des Polymers konnte bei Bedarf dadurch erreicht werden, dass die stabilisierte Viskose in DMAc gelöst wurde und, nachdem ein guter Lösungszustand erreicht war, im dreifachen Volumen einer Mischung aus gleichen Volumina Hexan und Ethylacetat durch langsames Eintropfen in das gerührte Fällbad wieder ausgefällt wurde. Das Polymer wurde abgezogen und zuerst mit der Hexan-Ethylacetat-Mischung, dann mit reinem Hexan nachgewaschen und getrocknet. Dieser Umfällungsschritt führte zu einer lockeren Konsistenz der stabilisierten Viskose. Es musste jedoch durch DC-Kontrolle (Ethylacetat) darauf geachtet werden, dass keine niedermolekularen Viskosebestandteile im Fällbad zurückblieben.

## 9.2 Stabilisierung mit N-Methyl-N-phenyl-2-iodacetamid zu 7

Die Stabilisierung mit N-Methyl-N-phenyl-2-iodacetamid **2** folgte für die Punkte Vorbereitung und Reinigung genau der Vorschrift für die Stabilisierung von Viskosen mit Allylbromid. Die Derivatisierung erfolgte jedoch für eine Menge von 100 mg Cellulosexanthogenat mit 326 mg N-Methyl-N-phenyl-2-iodacetamid **2**; dies entspricht der etwa 2,5 fachen molaren Menge je 1 mol AGU. Das feste, durch Verunreinigungen mit Iod bräunlich gefärbte *N*-Methyl-*N*-phenyl-2iodacetamid **2** wurde dazu in etwas DMF (ca. 5 ml) gelöst und der verdünnten Viskoselösung zugegeben. Im Weiteren wurde wie unter 9.1 verfahren. Der Niederschlag hatte durch die Verunreinigung mit Iod einen leicht bräunlichen Farbton, der jedoch nach der Nachreinigung mit Aceton fast vollständig verschwand.

## 9.3 Nachreife von Viskosen

Die Nachreife von Viskosen für die Untersuchung der Alterungserscheinungen wurde durch einfache Lagerung der Proben bei 20 °C für 24 bzw. 48 Stunden unter Sauerstoffabschluss durchgeführt. Längere Reifezeiten sind wegen dann auftretenden Koagulate nicht möglich. Nach der Nachreife wurden die Proben wie oben beschrieben stabilisiert.

# 10 Methylierungsreaktionen an stabilisierten Viskosen

### 10.1 Indirekte Methylierung

#### 10.1.1 Carbanilierung der freien OH-Gruppen zu 11 und 12

100 mg der getrockneten stabilisierten Viskose (ca. 0,45 mmol) wurde in einen Rundkolben mit 20 ml über Molsieb 4 Å getrocknetem Pyridin zusammengegeben. Der Kolben wurde mit Argon gespült, mit einem Septum versiegelt und die Mischung mit einem Magnetrührer gerührt. Im Pyridin erfolgte starkes Quellen des Polymers. In einem Ölbad wurde die Mischung unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Im Falle von anilidstabilisierter Viskose **7** wurden verteilt auf zwei Gaben 500 µl, im Falle von allylstabilisierter Viskose **8** 700 µl Phenylisocyanat (entspricht jeweils etwa 10 x n(AGU)) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden bei 60 °C weiter gerührt, wobei sich das Polymer durch die Carbanilierungsreaktion im Lösungsmittel löste. Zum Abbruch der Reaktion wurde zunächst ein Milliliter Wasser zugegeben und etwa 30 Minuten ohne Wärmezufuhr weiter gerührt.

Die abreagierte Reaktionsmischung wurde langsam in etwa 25 ml RO-Wasser getropft, wobei das Polymer als fädige, zähe, mehr oder weniger klebrige Masse ausfiel. Als weißer Niederschlag fiel ebenfalls ein Nebenprodukt aus. Die carbanilierte, stabilisierte Viskose wurde abgetrennt und durch Waschen mit Ethanol über einer Filternutsche vom Nebenprodukt gereinigt und anschließend getrocknet. Ausbeuten: **11** ca. 219 mg, **12** ca. 248 mg.

#### 10.1.2 Umwandlung in Monothiocarbonate 15 und 16

Das Reaktionsprodukt der Carbanilierung (siehe 10.1.1, bei anilidstabilisierter Viskose **11** ca. 219 mg, bei allylstabilisierter Viskose **12** ca. 248 mg) wurde in 25 ml Dioxan oder 25 ml THF gelöst. Nach dem Lösen wurden langsam 5 ml RO-Wasser zugegeben.

Im Falle von anilidstabilisierter Viskose **11** wurden 117 mg, im Falle von allylstabilisierter Viskose **12** 129 mg Quecksilber(II)-acetat (je ca. 2,2 x n( Xanthogenat)) zugegeben. Es erfolgte Gelbfärbung durch Bildung von Quecksilber(II)-oxid. Verdünnte Essigsäure wurde solange langsam zugegeben, bis Entfärbung eintrat. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das ausgefallene weiße Quecksilbersalz (ein Komplex aus einem Mol Quecksilbersulfid und einem Mol Quecksilberacetat) durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Überstand wurde langsam in essigsaures Wasser (pH 3) eingerührt, wobei Polymer und Quecksilbersalze ausfielen. Fiel das Polymer als zähe klebrige Masse, so konnte es als Ganzes entnommen werden, fiel es flockig, so war eine Extraktion der wässrigen Phase durch Ausschütteln mit Ethylacetat notwendig. Das Polymer fand sich in der organischen Phase und wurde durch Fällung in Hexan erhalten. Ausbeuten: **15** ca. 215 mg, **16** ca. 245 mg. <sup>[156]</sup>

#### 10.1.3 Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppe zu 18

#### Variante a)

Die zum Monothiocarbonat umgewandelten Polymere, bei der anilidstabilisierten Variante **15** ca. 215 mg, bei der allylstabilisierten Variante **16** ca. 245 mg, wurden in 75 ml THF gelöst, die Lösung über einen Papierfilter zur Abtrennung von restlichem Quecksilberniederschlag filtriert, und anschließend mit 15 ml Trimethylphosphat versetzt. Die Lösungen wurden sodann mit 1,5 Äquivalenten Natriummethanolat als konzentrierte Lösung (0,9 M) in Methanol versetzt. Beim

Anilidderivat **15** wurden 29,5 mg (590 µl), beim Allylderivat **16** 37,8 mg (750 µl) Natriummethanolat zugesetzt.

Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann durch Zugabe von Essigsäure (2 M, ca. 0,5 ml) neutralisiert.

Da für den folgenden Schritt eine Lösung des Polymers in reinem Trimethylphosphat notwendig ist, wurde die Mischung am Rotavapor einrotiert bis alles THF überdestilliert war.

Das Polymer konnte aus der neutralisierten Reaktionsmischung auch durch Eintropfen in eine Mischung aus gleichen Volumina Hexan und Ethylacetat gefällt werden. Die Vollständigkeit der Fällung wurde über DC geprüft. Das gefällte Polymer **18** wurde mit Hexan nochmals gewaschen und getrocknet. Ausbeute ausgehend von **15** ca. 178 mg, ausgehend von **16** ca. 223 mg.

#### Variante b)

Wurde das Polymer im vorausgehenden Schritt (10.1.2) am Ende nicht gefällt, so wurde die Ethylacetatlösung zur Abtrennung von Quecksilbersalzresten über einen Papierfilter filtriert, mit 20 ml Trimethylphosphat versetzt und anschließend das Ethylacetat am Rotavapor entfernt. Dabei blieben etwa 15 ml der Lösung des Polymers in Trimethylphosphat zurück. Anschließend wurden 75 ml THF zugesetzt und wie in Variante a) weiterverfahren.

#### 10.1.4 Methylierung zu 20

Die unter 10.1.3 erhaltene Lösung von **18** in Trimethylphosphat enthielt beim Anilidderivat ca. 178 mg, beim Allylderivat ca. 223 mg Polymer. Sie wurde mit frischem Trimethylphosphat auf 20 ml ergänzt und zum Nachtrocknen mit Molsieb 4 Å (ca. 2,5 g) versetzt und gerührt. Wurde vom festen Polymer ausgegangen, so wurde es in 20 ml trockenem Trimethylphosphat gelöst. Die Lösung wurde sodann beim Anilidderivat mit 2,99 g, beim Allylderivat mit 3,73 g Di-*tert*-

butyl-4-methylpyridin (entsprechend 40 Äquivalenten pro AGU) versetzt. Die Mischung wurde im Ölbad auf 60 °C erhitzt, wobei das Pyridinderivat schmilzt und mit der Lösung eine Phase bildet. Es wurde zwei Stunden weitergerührt. Nach dieser Zeit wurde das Molsieb nochmals ergänzt (ca. 1,5 g) und es wurden 20 Äquivalente Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat) je AGU zugesetzt (beim Anilidderivat 0,8 ml, beim Allylderivat 1 ml). Die Reaktion wurde für weitere 6 Stunden bei 60 °C belassen. Die Mischung wurde mit 1 ml Methanol gequencht. Durch Zugabe von Ethylacetat wurde das Pyridinderivat aus der Lösung ausgefällt. Es konnte über eine Sinterglasfritte abfiltriert werden und wurde dreimal mit Ethylacetat nachgewaschen.

Durch Zugabe von Hexan zum Filtrat konnte das Polymer **20** als Niederschlag erhalten werden. Ausbeute ausgehend von **15** ca. 193 mg, ausgehend von **16** ca. 241 mg.

#### 10.1.5 Decarbanilierung 22

#### Varianten a)

Das ausgefällte Polymer **20** aus 10.1.4, (ca. 193 mg beim Anilidderivat und ca. 241 mg beim Allylderivat) wurde in Ethylacetat gelöst. Zu der Lösung wurden 10 Äquivalente Natriummethanolat (als Lösung in Methanol 50 mg/ml, 0,9 M) pro AGU gegeben, was beim Anilidderivat 197 mg, beim Allylderivat 246 mg entsprach. Das entschützte Polymer fiel nach spätestens 30 Minuten aus der Lösung aus. Über DC wurde die Vollständigkeit der Reaktion verfolgt. Der Niederschlag wurde mit einer Saugflasche über eine Sinterglasfritte (Poration 4) abgezogen und mit Aceton und Diethylether gewaschen. Die erhaltene krümelige Substanz **22** wurde anschließend getrocknet. Ausbeute ausgehend von 15 (Anilid) ca. 61 mg, ausgehend von 16 (Allyl) ca. 76 mg.

#### Variante b)

Ohne vorheriges Ausfällen wurde mit der filtrierten Ethylacetatlösung des vorausgehenden Schrittes (10.1.4) gearbeitet und direkt dazu die entsprechende Menge Natriummethanolat gegeben. Die weiteren Schritte erfolgten adäquat zu Variante a).

## 10.2 Direkte Methylierung

Zur direkten Methylierung der Modellsubstanzen und des Polymers mit unterschiedlichen Methylierungsmitteln wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Die Versuche wurden nur in sehr kleinem Maßstab durchgeführt und über Dünnschichtchromatographie verfolgt. Eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte hierbei nicht.

#### 10.2.1 Allgemeine Versuche zur direkten Methylierung

Für die Versuche zur direkten Methylierung im Kapitel 6.2 sind die eingesetzten Chemikalien und Mengen in Tabelle 9 bis Tabelle 14 angegeben.

Bei diesen Versuchen wurde stets das Edukt zunächst im Lösungsmittel gelöst und die Base der Mischung in einem verschließbaren Vial zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde gerührt und gegebenenfalls im Ölbad erwärmt. Schließlich wurde das Methylierungsmittel zugegeben und der Reaktionsverlauf über Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Fungierte das Methylierungsmittel selbst als Lösungsmittel, so wurden Edukt und Base direkt darin gelöst. Die Mischung wurde gerührt und gegebenenfalls im Ölbad erwärmt und der Reaktionsverlauf ebenso über Dünnschichtchromatographie verfolgt.

#### 10.2.2 Versuche zur direkten Methylierung mit Trimethylsilyldiazomethan

# Methylierung von Dithiocarbonsäure-*O*-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester-*S*-[(*N*-methyl-*N*-phenyl-carbamoyl)-methyl]-ester 3 zu 23 und 24

34 mg (0,1 mmol) Dithiocarbonsäure-O-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester-S-[(N-methyl-N-phenylcarbamoyl)-methyl]-ester **3** wurden unter Argon in 0,5 ml Toluen gelöst. Zu der im Eisbad gerührten Mischung wurden 10  $\mu$ l wässrige Tetrafluorborsäure (48 %) zugetropft. Über eine Spritzenpumpe wurden über einen Zeitraum von 1 Stunde 200  $\mu$ l (2 Äquivalente, 0,2 mmol) 2 M Trimethylsilyldiazomethan in Diethylether zugetropft. Nach 30 Minuten erfolgte eine weitere Zugabe von 10  $\mu$ l Tetrafluorborsäure 48 %. Die Reaktion wurde über Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach 1 Stunde wurde die Reaktion abgebrochen und die Mischung gegen Wasser ausgeschüttelt, bis das Waschwasser neutral blieb. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

Die Gesamtausbeute betrug ca. 95 % (34 mg).

Produkt 1: Dithiocarbonsäure-O-(2-methoxy-cyclohexyl)-ester-S-[(N-methyl-N-phenylcarbamoyl)-methyl]-ester: 23

Ausbeute: 56 % (20 mg).  $R_f = 0,39$ ; (Toluen/Ethylacetat, v/v = 4:1).

<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  7.49 – 7.26 (m, 5H, Ar); 5.52 – 5.45 (dt, 1H, J 3.4 Hz, <sup>4</sup>J 4.3 Hz, , H-2); 3.89 (d, 2H, S-CH<sub>2</sub>); 3.35 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.31 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.37 – 3.31 (m, 1H, H-1); 2.12 – 2.07 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.99 – 1.93 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.71 – 1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.50 – 1.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  213.1 (C=S); 166.5 (C=O); 143.2, 130.0, 128.4, 127.3 (Ar); 84.4 (C-1); 79.4 (C-2); 54.5 (O-CH<sub>3</sub>); 39.8 (S-CH<sub>2</sub>); 37.8 (N-CH<sub>3</sub>); 29.1 (CH<sub>2</sub>); 28.3 (CH<sub>2</sub>); 22.8 (CH<sub>2</sub>); 22.6 (CH<sub>2</sub>).

Produkt 2: *S*-Methyl-dithiocarbonsäure-*O*-(2-methoxy-cyclohexyl)-ester-*S*-[(*N*-methyl-*N*-phenyl-carbamoyl)-methyl]-ester: **24** 

Ausbeute: 39 % (14 mg).  $R_f = 0,16$  (Toluen/Ethylacetat, v/v = 4:1).

<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  7.30 – 7.18 (m, 5H, Ar); 5.58 – 5.51 (m, 1H, H-1); 3.95 (s, 2H, S-CH<sub>2</sub>); 3.78 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 3.42 (m, 4H, N-CH<sub>3</sub>, H-1); 2.37 (s, 3H, S-CH<sub>3</sub>); 2.22 – 2.01 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.75 – 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.51 – 1.23 (m, 5H, S-H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  211.9 (C=S); 168.6 (C=O); 129.2, 128.4, 125.5 (Ar); 85.1 (C-1); 79.7 (CH<sub>3</sub>); 57.6 (CH<sub>3</sub>); 57.5 (CH<sub>3</sub>); 37.8 (S-CH<sub>2</sub>); 30.0 (CH<sub>2</sub>); 29.3 (CH<sub>2</sub>); 28.7 (CH<sub>2</sub>); 23.6 (CH<sub>2</sub>); 23.1 (CH<sub>2</sub>); 22.9 (CH<sub>2</sub>).

#### Methylierung von Dithiocarbonsäure-S-allylester-O-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester 5

23,2 mg (0,1 mmol) Dithiocarbonsäure-S-allylester-O-(2-hydroxy-cyclohexyl)-ester **5** wurden unter Argon in 0,5 ml Toluen gelöst. Zu der im Eisbad gerührten Mischung wurden 10  $\mu$ l wässrige Tetrafluorborsäure 48 % zugetropft. Über eine Spritzenpumpe wurden über einen Zeitraum von 1 Stunde 200  $\mu$ l (2 Äquivalente, 0,2 mmol) Trimethylsilyldiazomethan 2 M in Diethylether zugetropft. Nach 30 Minuten erfolgte eine weiter Zugabe von 10  $\mu$ l Tetrafluorborsäure 48 %. Die Reaktion wurde über Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Mischung wurde gegen Wasser ausgeschüttelt bis das Waschwasser neutral blieb. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

Die Ausbeute nach Säulen mit Toluen betrug 45 % (11,1 mg).

Rf = 0,70 (Toluol/Ethylacetat, v/v = 9 : 1). Die Substanz wurde nur in geringer Menge synthetisiert und zu 1-Methoxy-cyclohexan-2-ol **21** umgesetzt. Die Identität wurde dann durch DC-Vergleich ermittelt.<sup>[194]</sup>

#### Methylierung von stabilisierter Viskose 7 zu 25

10 mg anilidstabilisierte Viskose 7 wurden unter Argon in 2 ml Toluen suspendiert. Zu der im Eisbad gerührten Mischung wurden 12  $\mu$ l wässrige Tetrafluorborsäure (48 %) zugetropft. Über eine Spritzenpumpe wurden über einen Zeitraum von 1 Stunde 500  $\mu$ l (1,0 mmol) Trimethylsilyldiazomethan 2 M in Diethylether zugetropft. Die Reaktion wurde über Dünnschichtchromatographie verfolgt. Das Polymer wurde abgetrennt, mit Toluol nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 10,9 mg.

## Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppen der direkt methylierten Modellsubstanzen 23 und 24 zu 21

Mit den methylierten Modellsubstanzen 23 und 24 wurde zur Decarbanilierung entsprechend der Vorschrift unter Punkt 8.6 verfahren. Ca. 7 mg (0,02 mmol) einer Mischung aus 23 und 24 wurden mit 0,5 ml einer methanolischen Natriummethanolatlösung (50 mg/ml) bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit konz. Essigsäure neutralisiert und die Mischung nach Zugabe von 2 ml Ethylacetat gegen Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat, v/v = 3 : 2). Da eine unbekannte Menge der relativ leicht flüchtigen Substanz beim anschließenden Trocknen der Reinsubstanz an der Hochvakuumpumpe verloren ging, kann keine exakte Ausbeute angegeben werden. Die Umsetzung verläuft jedoch gemäß DC-Kontrolle quantitativ.

# Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppen der direkt methylierten Viskose 25 zu 26

Zur Abspaltung der stabilisierten Xanthogenatgruppen wurden 10 mg **25** in 1 ml einer Natriummethanolat-Lösung (50 mg/ml in Methanol) gegeben und die Suspension gerührt. Die Suspension wurde nach 30 Minuten mit konz. Essigsäure neutralisiert. Der Überstand wurde abgezogen und das Polymer mit Toluol nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute ca. 7 mg.
## 11 Gaschromatographische Untersuchungen

## 11.1 Probenvorbereitung für GC-Untersuchungen

#### 11.1.1 Hydrolysen

#### 11.1.1.1 $H_2SO_4$ -Hydrolyse

10 mg des zu hydrolysierenden Materials wurden in einem 5 ml Glaskolben mit 100 µl 72 %iger Schwefelsäure (13,5 M) versetzt. Die Mischung wurde mit einem Glasstab gut durchmischt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Danach wurden der Mischung 1,2 ml HQ-Wasser zugesetzt, so dass die Säurekonzentration auf 6 % (1,1 M) absank. Der Kolben wurde nach Zugabe eines Magnetrührkerns verschlossen, gesichert und bei 120 °C für eine Stunde zur Nachhydrolyse in ein Ölbad gegeben.

Die Mischung wurde anschließend abgekühlt und bis zur Neutralität mit Bariumcarbonatlösung der Lösung versetzt. Die Lösung wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotavapor bis zur Trockene einrotiert.

#### 11.1.1.2 TFA-Hydrolyse

10 mg des zu hydrolysierenden Materials wurden in einem 5 ml Glaskolben mit 310  $\mu$ l (4 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Die Mischung wurde mit einem Glasstab gut durchmischt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Danach wurden der Mischung 2 ml HQ-Wasser zugesetzt, so dass die Säurekonzentration auf ca. 13,5 % (1,8 M) absank. Der Kolben wurde nach Zugabe eines Magnetrührkerns verschlossen, gesichert und bei 120 °C für eine Stunde zur Nachhydrolyse in ein Ölbad gegeben.

Die Mischung wurde anschließend gekühlt, mit 2 ml Wasser versetzt und am Rotavapor zur Trockene einrotiert. Dieser Vorgang wurde 10 mal wiederholt.

#### 11.1.2 Reduktion

Das unter 11.1.1 erhaltene Hydrolysat, entsprechend 10 mg Ausgangsmaterial wurde in einem 5 ml Rundkolben in 1 ml einer wässrigen 2 M Ammoniaklösung gelöst. Zu der Lösung wurden 18 mg frisches Natriumborhydrid gegeben. Der Kolben wurde verschlossen und für eine Stunde bei 60 °C unter Rühren im Ölbad erwärmt.

Durch Zugabe von 1 ml Aceton wurde die Reaktionsmischung gequencht und anschließend am Rotavapor zur Trockene einrotiert. <sup>[104, 203, 204]</sup>

#### 11.1.3 Acetylierungen

Das unter 11.1.2 erhaltene reduzierte Hydrolysat wurde in einem 15 ml Rundkolben mit 0,2 ml Essigsäure, 1 ml Ethylacetat und 3 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt und gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 µl Perchlorsäure (70 %ig) gestartet. Die Reaktionsmischung wurde für 5 Minuten bei Raumtemperatur und für weitere 5 Minuten unter Eiskühlung gerührt.

Danach wurden der Reaktionsmischung 10 ml HQ-Wasser sowie 0,2 ml 1-Methylimidazol zugesetzt und für weitere 5 Minuten unter Eiskühlung gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde dann mit 1 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit 10 ml HQ-Wasser gegengeschüttelt und schließlich über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde über einen 0,45 µm Spritzenfilter filtriert und in ein Vial abgefüllt. <sup>[104, 203, 204]</sup>

### 11.2 Herstellung der Substanzstandards

Für die gaschromatographischen Untersuchungen der aus den Hydrolysen der Methylcellulosen erhaltenen acetylierten Methylalditole wurden Substanzstandards hergestellt. Es handelte sich dabei ausgehend von Glucose um Derivate mit Methylgruppen an den Positionen 2, 3 und 6 wie sie auch in Methylcellulosen vorkommen. Alle möglichen Mehrfachsubstitutionen (2,3-OMe, 2,6-OMe, 3,6-OMe und 2,3,6-OMe) wurden ebenfalls synthetisiert.

Bei den für die Synthesen verwendeten Reaktionen handelt es sich durchwegs um in der Kohlenhydratchemie häufig verwendeten Reaktionen: Allylierung, Benzylierung, Benzylidinierung und Methylierung, sowie die Abspaltung der Schutzgruppen. Daher, und weil alle Substanzen literaturbekannt sind, die Reaktionen nicht optimiert wurden und in dieser Arbeit nur einen Nebenaspekt darstellen, soll auf die einzelnen Reaktionen nicht näher eingegangen werden. In Abbildung 92 und Abbildung 93 werden jedoch die Syntheseschemata dargestellt.



Abbildung 92 Syntheseschema für die 2-, 3-, 6-, 2,3-, 2,6-, 3,6- und 2,3,6-OMe-Glucosederivate.



Abbildung 93 Syntheseschema für das 6-OMe Derivat der Glucose.

In den Schemata sind die Schritte bis zur jeweiligen Methylglucose dargestellt. Um zu Standards für die Gaschromatographie zu kommen, müssen diese jeweils noch wie die Hydrolysate reduziert und acetyliert werden.

## 11.3 Untersuchungsbedingungen

Im Gaschromatograph: 5890 Series II Gas Chromatograph (HEWLETT PACKARD) wurde eine Kapillarsäule HP-5 (95 % Dimethylsiloxan, 5 % Diphenylpolysiloxan, HEWLETT PACKARD) verwendet. Die Einlasstemperatur  $T_{inj}$  betrug 350 °C. Das Heizprogramm des Säulenofens wurde wie folgt programmiert: 1 min 80 °C, mit 10 °C/min auf 170 °C, mit 5 °C/min auf 215 °C, 5 min halten, mit 10 °C/min auf 280 °C, 1 min halten, Gesamtzeit 31,5 min. Die FID-Temperatur  $T_{FID}$  betrug 320 °C. Einspritzung 2 µl. Als Trägergas wurde Helium verwendet (0,5 ml/min).

## 12 Enzymabbau

## 12.1 Vorbereitende Untersuchungen und Eichung

#### 12.1.1 Enzymreinigung

Die Reinigung der Enzymlösung Novozym 613 erfolgte über PD-10 Kartuschen (AMERSHAM BIOSCIENCES) nach dem SEC-Prinzip mit Sephadex G-25 Medium als Gelfüllung. Dazu wurde die Kartusche nach dem Spülen mit HQ-Wasser mit 2,5 ml der Enzymmischung (2 ml Enzymlösung und 0,5 ml Wasser) beladen und mit 3,5 ml Wasser eluiert.

Die 3,5 ml Eluat enthielten nun die Enzymmoleküle ohne Begleitsubstanzen. Die Lösung wurde auf Eppendorf Safe-Lock Reaktionsgefäße aufgeteilt und bei -18 °C tiefgefroren.

Die Kartusche konnte anschließend durch intensives Spülen mit HQ-Wasser regeneriert werden.

#### 12.1.2 Aktivitätsprüfung, Sumner-Test

Für den Nachweis reduzierender Zucker mit dem Sumner-Test wurden jeweils zu 2 ml Probe 3 ml Sumner-Reagenz gegeben, mit einem Reagenzglasschüttler gemischt, gegebenen Falls in einem Wasserbad inkubiert, für 5 Minuten bei 100 °C im Wasserbad erhitzt und anschließend im Eisbad gekühlt.

Die colorimetrische Messung der orange-rötlichen Lösung am UV/Vis-Spektrometer erfolgte direkt im Anschluss gegen Wasser bzw. gegen einen Blindwert in 2,5 ml Einmal-Küvetten bei 530 nm. Die Tests wurden als Doppelbestimmung durchgeführt.

Das Sumner-Reagenz enthält pro einem Liter 10 g Dinitrosalicylsäure, 300 g K-Na-tartrat  $\cdot$  H<sub>2</sub>O und 16 g Natriumhydroxid; es wird mit HQ-Wasser aufgefüllt.<sup>[141]</sup>

Für die **Erstellung einer Eichkurve** wurde jeweils 2 ml einer Glucoselösung mit Glucosekonzentrationen von 50 bis 600  $\mu$ g/ml mit 3 ml Sumnerreagenz zusammengegeben und wie oben beschrieben weiter verfahren.

Zur **Bestimmung des Eigenzuckergehaltes** in den Enzymlösungen wurden 0,2 ml der Enzymlösung, 10 µl Glucoselösung (10000 µg/ml, entspricht 100 µg absolut, zur Anhebung des Detektionsniveaus), 3 ml Sumner-Reagenz und zuletzt 1,8 ml Standardsubstrat (1 % CMC, Carboxymethylcellulose DS 0,7-0,85, low viscosity, Tylose (FLUKA) in 0,05M NaOAc-Puffer pH 5) zugegeben, gemischt und sofort erhitzt. Bei der Blindprobe wurde die Enzymlösung durch HQ-Wasser ersetzt.

Für die **Bestimmung der Enzymaktivität** wurden zunächst als Vorversuch 0,2 ml Enzymlösung verschiedener Verdünnung (1:10 bis 1:2500), 10  $\mu$ l Glucoselösung (10000  $\mu$ g/ml) und 1,8 ml des Standardsubstrates zusammengegeben, gemischt und für 5 Minuten bei 37 °C inkubiert. Danach wurden 3 ml Sumner-Reagenz zugegeben und für 5 Minuten bei 100 °C erhitzt und vermessen.

0,2 ml der 1:2500 verdünnten Enzymlösung wurde nun mit 1,8 ml des Standardsubstrates zusammengegeben, gemischt und für 2,5 bis 30 Minuten bei 37 °C inkubiert. Danach wurde wie oben verfahren und aus den Messwerten die Enzymaktivität ermittelt (Rechnung siehe unten). Sie lag für das unverdünnte, gereinigte Enzym Novozym 613 bei 3565 nkat/ml, für Novozym 476 (NOVONORDISK) konnte bei gleicher Verdünnung keine Aktivität festgestellt werden. Es wurde eine Enzymblindprobe mit gemessen.

Berechnung der Enzymaktivität aus der Zeitreihe:

× 5	= 3565 nkat/ml	eingesetzte Menge 0,2 ml
× 2500	= 712,96nkat	Verdünnung 1 : 2500
$\times$ 1000000000	= 0,2852 nkat	Faktor
÷ 180 g/mol	= 2,8519E-10 mol/s	Umrechnung in mol/s
÷ 1000000	= 5,1333E-08 g/s	Faktor
÷ 60 s/min	$= 0,0513 \mu g/s$	Umrechnung in $\mu$ g/s
÷ 25 min	= 3,08 µg/min	
116 μg/ml – 39 μg/ml	= 77 $\mu$ g/ml × 25min	Steigung

Zur Bestimmung der Enzymaktivität an stabilisierten Viskosen wurden 1,8 ml einer 0,2 %igen Suspension (2 mg/ml) von anilidstabilisierter bzw. allylstabilisierter Viskose 1 in HQ-Wasser (3,6 mg) mit jeweils 50 bzw. 100 nkat/mg des Enzyms versetzt und auf 2 ml aufgefüllt. Die Suspension wurde geschüttelt und bei einer Temperatur von 37 °C für 1 bis 6 Stunden inkubiert. Die Messwerte wurden wie oben beschrieben erhalten. Es wurden Substratblind- und Enzymblindproben mit gemessen.

Für einen **Test auf Inhibierung durch das Substrat** wurden je 2 mg der stabilisierten Proben von Viskose 1 in 1 ml HQ-Wasser suspendiert und mit 10 µl des gereinigten, unverdünnten Enzyms Novozym 613 versetzt und für eine Stunde bei 37 °C inkubiert. Danach wurde 1 ml des Standardsubstrats zugegeben, gemischt und nochmals für 5 Minuten inkubiert. Anschließend wurde der Sumner-Test wie oben beschrieben durchgeführt. Eine Enzymblind- und eine Substratblindprobe (nur Standardsubstrat) wurden durchgeführt.

## 12.2 Inkubationsbedingungen

Die Inkubation für den kurzen Enzymabbau erfolgte bei 37 °C im Schüttelwasserbad für 1, 2, 4 und 6 h an einer 0,2 %-igen (2 mg/ml) Suspension von anilid- und allylstabilisierten Proben der Viskose 1. Die eingesetzte Enzymmengen betrugen 71 und 35 nkat/mg.

Die Proben wurden in vier Gefäßen angesetzt und mit einer Pipette wurden nach der jeweiligen Zeit 3 ml Suspension (entsprechend 6 mg Substrat) entnommen.

Die Proben wurden eingefroren und anschließend lyophylisiert bzw. über Rotations-Vakuum-Konzentrator getrocknet.

Für den Endoglucanaseabbau an größeren Proben wurden jeweils 0,5 g der anilidstabilisierten Viskose 1 oder 0,5 g der anilidstabilisierten Viskose 2 in 250 ml HQ-Wasser suspendiert und mit 100 nkat/mg von Novozym 613 versetzt. Die Inkubierung wurde bei 37 °C für 48 Stunden in Erlenmeyerkolben im Schüttelwasserbad durchgeführt. Es wurden jeweils zwei Proben angefertigt, so dass von den beiden Viskosen 1 und 2 insgesamt je 1 g inkubiert wurden. Nach der Inkubation wurden die Proben tiefgefroren und lyophylisiert.

## 13 Ultraschallabbau

Für den Ultraschallabbau wurden Proben der stabilisierten Viskose in DMAc/LiCl (0,9 % m/v) durch Schütteln während 1 bis 2 Stunden gelöst. Die Konzentration der stabilisierten Viskosen in der Lösung entsprach 5 mg/ml, so dass sie der im GPC-System verwendeten Konzentration entsprach.

Die Lösung wurde in einen Rundkolben gegeben und dieser in das Ultraschallbad eingespannt. Der Abbau erfolgte für bis zu 7 Stunden. Proben wurden direkt aus dem Rundkolben entnommen und der Flüssigkeitsspiegel im Kolben jeweils dem des Ultraschallbades angeglichen. Die Temperatur des Wasserbades wurde durch Wasserwechsel oder durch Intervallbeschallung mittels einer Zeitschaltuhr mit zwischengeschalteten Abkühlzeiten auf unter 30 °C gehalten. Die entnommenen Proben wurden über einen 0,45 µm RC Membranspritzenfilter filtriert und direkt im GPC-System analysiert. Proben die nach dem Ultraschallabbau weiter verarbeitet wurden, wurden wie oben behandelt, jedoch in reinem DMAc gelöst. Nach der Ultraschallbehandlung wurden sie im dreifachen Probenvolumen einer gerührten Mischung aus gleichen Teilen Hexan und Ethylacetat durch langsames Eintropfen gefällt. Die gefällten Proben wurden über einen Nutschenfilter abgezogen und mit der Fällbadmischung und reinem Hexan nachgewaschen und getrocknet.

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Cellulosexanthogenat, das Zwischenprodukt für Viskosefasern durchläuft während des Herstellungsprozesses komplexe, technisch relevante molekulare und kolloidchemische Veränderungen. Diese sind zum größten Teil auf eine Änderung der Substituentenverteilung in der Viskose zurückzuführen. Die Substitutionsmuster können dabei innerhalb der Anhydroglucoseeinheiten, entlang der Polymerketten oder zwischen den einzelnen Molmassefraktionen des Cellulosexanthogenats Änderungen erfahren.

Das Haupthemmnis für einen analytischen Zugang zur Substituentenverteilung in Viskose ist die große Instabilität der Xanthogenatgruppe. Aus diesem Grund ist es notwendig durch eine Alkylierung die Stabilität im Vorfeld weiterer Untersuchungen zu erhöhen. Für die Stabilisierung von Cellulosexanthogenat haben sich *N*-Methyl-*N*-phenyliodacetamid und Allylbromid als Stabilisierungsreagenzien bewährt.

Die so stabilisierten Viskosen zeigten eine ausreichende Löslichkeit in gängigen Polymerlösungsmittelsystemen um eine größenausschlusschromatographische Analyse zu gewährleisten.

Die stabilisierten Xanthogenatgruppen sind über die UV-Absorption mit geeigneten Detektoren im GPC-System zu erfassen. So ist es möglich die Xanthogenatgruppenverteilung über die Molmassenfraktionen zu ermitteln und Änderungen bei der Viskosereife darzustellen (Abbildung 94).



Abbildung 94 Substituentenverteilung über Molekulargewichtsverteilung von stabilisierter Viskose 1 (links) und Viskose 2 (rechts), frisch und nachgereift.

Bei den untersuchten Viskoseproben zeigt sich über den Hauptteil der Molmassefraktionen eine sehr gleichmäßige Verteilung, während im hoch- und niedermolekularen Bereich geringere Substitutionsgrade feststellbar sind.

Die Viskosederivate zeigten sich auch einem enzymatischen Abbau mit Endoglucanasen zugänglich. Der Abbau führte bei den beiden untersuchten Viskosen zu unterschiedlichen Abbaumustern und insbesondere auch zu unterschiedlichen Abbauprodukten. Im Laufe des Abbaus kam es zu Modifikationen der Substituentenverteilung, wie aus den Änderungen zwischen den UV-Profilen und den RI-Profilen deutlich wurde. Dies lieferte Hinweise auf unterschiedliche substituierte Bereiche innerhalb der Molekülketten.



Abbildung 95 RI- und UV-Signal von enzymatisch abgebauter und anilidstabilisierter Viskose 1.

Durch Behandlung der stabilisierten Viskosen mit Ultraschall konnten die Molmassen der Proben wesentlich verringert werden, wobei es zu keinen Verlusten an den Substituenten kam. Durch diese Verkürzung der Molekülketten konnte die Löslichkeit, mit positiven Auswirkungen auf Analytik und Reaktionsverhalten, wesentlich gesteigert werden.

Die chromatographischen Untersuchungen an den stabilisierten Viskosen können zukünftig als relativ einfache Standarduntersuchung durchgeführt werden. Durch die längerfristige Beobachtung der Substituentenprofile verschiedener industriell und im Labor hergestellter Viskosen sind weitere wichtige Erkenntnisse über den Viskoseprozess zu erwarten. Von besonderem Interesse in dieser Hinsicht wäre die Analyse von Viskosen die sich im Herstellungsprozess als problematisch herausstellen. Anhand von Modellsubstanzen (Cyclohexandiolderivate) wurden zwei Konzepte für eine Methylierungsanalyse an stabilisierten Viskosen erarbeitet. Durch eine Methylierungsanalyse ist die Ermittlung der Substituentenverteilung an den Monomereinheiten an den in Frage kommenden Positionen 2, 3 und 6 möglich. Dies erschloss eine weitere Ebene der Substitution der Untersuchung.

Die erste, "indirekte" Methylierungsmethode, führte Carbanilate als Zweitsubstituenten in das Molekül ein. Über den Zwischenschritt der Umwandlung der Xanthogenatgruppe in eine Monothiocarbonatgruppe wurden dann diese Gruppen abgespalten. Letztlich wurden die freigewordenen Hydroxylgruppen methyliert. Nach einem Decarbanilierungsschritt erhielt man eine Methylcellulose. In dieser sollte das ursprüngliche Substituentenmuster enthalten sein.

In einer zweiten Methode konnte mit dem Reagens Trimethylsilyldiazomethan eine "direkte" Methylierung in Anwesenheit der alkylierten Xanthogenate erreicht werden. Nach Abspaltung der alkylierten Xanthogenatgruppen erhielt man wiederum eine Methylcellulose, diesmal jedoch mit einem zur Xanthogenierung inversen Substitutionsmuster.



Abbildung 96 Direkte Methylierung und Entschützung von anilidstabilisierter Viskose mit Trimethylsilyldiazomethan.

Die Methylcellulosen können einer Hydrolyse unterzogen werden und die dabei entstehenden Glucosederivate sind nach Reduktion und Acetylierung einer gaschromatographischen Analyse zugänglich.



Abbildung 97 Vergleich zwischen den beiden Methylierungskonzepten der "indirekten" und der "direkten" Methylierung.

Die Methylierung von Viskosen erscheint über den Weg der direkten Methylierung als Erfolg versprechend, wenngleich hier noch weitere Verbesserungen der Reaktionsführung notwendig sind, um zuverlässig eine vollständige Methylierung der freien Hydroxylgruppen zu erreichen. Mehrmalige Methylierungen, vorheriger Ultraschallabbau und die Verbesserung der Lösungsmittelsysteme sind hierbei vielversprechende Ansatzpunkte.

Eine Methylierungsanalyse von Viskosen aus unterschiedlichen Bereichen des Herstellungsprozesses verspricht dann wichtige technologische Informationen und ein besseres Verständnis der Vorgänge während der Viskosereife.

## SUMMARY AND OUTLOOK

Cellulosexanthate, the starting material for rayon fibers, undergoes complex molecular and colloidchemical modifications of technical relevance during the production process. These modifications are mostly due to changes in the substituent pattern of the viscose. The substituents can hereby undergo changes within the anhydroglucose unit, along the polymer chain or between different fractions of the molecular weight distribution.

The main restriction in the analytical access to the substitution pattern of viscose is the great instability of the xanthate group. Thus the stability had to be improved by alkylation prior to further investigations. For stabilisation of cellulose xanthate, *N*-methyl-*N*-phenyl iodoacetamide and allyl bromide have proved good performance.

The stabilized viscoses show sufficient solubility in standard polymer solvents to allow gel permeation chromatography.

The stabilized xanthate groups are detectable by UV-absorption with suitable detectors in the GPC-system. Hence it is possible to determine the xanthate group distribution over the molecular weight distribution and to monitor changes during ripening (see Fig. 1).



Fig. 1 Distribution of substituents over molecular weight distribution on stabilized viscose 1 (left) and viscose 2 (right) samples, fresh and ripened.

The analyzed viscose samples indicate a very even distribution over the bulk region while the high and low molecular weight regions show lower degrees of substitution.

The viscose derivatives were accessible to enzymatic degradation by endoglucanases. Degradation of the two analyzed viscose samples led to different degradation patterns and also to different degradation products. During degradation the substituent distribution was modified as shown by the changes between UV- and RI-profiles, indicating differently substituted regions within the molecular chain.



Fig. 2 RI- and UV-signal of enzymatically degraded and stabilized samples of viscose 1.

By treatment of the stabilized viscoses with ultrasonication the molecular mass of the samples could be significantly reduced while there were no losses on substituents. By shortening of the molecular chains, solubility increased with positive effects on analytical methods and reaction behaviour.

The chromatographical analysis of the stabilized viscoses could in future be accomplished as a relatively simple standard analysis method. By longterm investigation of the substituent profiles of industrial and laboratory scale viscoses, further insight on the viscose process can be expected. Analysis of viscose samples that cause troubles within the process would be of special interest.

By use of model compounds (cyclohexane diol derivatives) two concepts for a methylation analysis have been worked out. By a methylation analysis, the substitution pattern within the monomeric unit with the possible positions 2, 3 and 6 could be investigated. This opened up another level of substitution for analysis. The first, "indirect" methylation method introduced carbanilate groups as secondary substituents into the molecule. By an intermediate step, the transformation of the xanthate groups into monothiocabonate groups, the cleavage of these goups was possible. Finally the liberated hydroxyl groups were methylated. After a decarbanilation step methyl cellulose with the original substitution pattern was obtained.

In a second method, the reagent trimethylsilyldiazomethane allowed a "direct" methylation in the presence of alkylated xanthate groups. After cleavage of the alkylated xanthate groups, again a methyl cellulose was obtained, this time with an inverse substitution pattern.



Fig. 3 Direct methylation and deprotection of stabilized viscose with trimethylsilyldiazomethane.

The methyl cellulose samples could be hydrolysed and the thereby formed glucose derivatives are accessible after reduction and acetylation for analysis by gas chromatography.



Fig. 4

Comparison of the two methylation concepts, the "indirect" and the "direct" methylation.

Methylation of viscoses seems to be promising by direct methylation, although further improvements of the reaction have to be made to assure complete methylation of the free hydroxyl groups. Regarding this, repeated methylations, previous ultrasonic degradation and improvement of the solvent systems will be necessary.

The methylation analysis of viscoses from different sections of the manufacturing process promise important technological information and a deeper understanding of the processes during viscose ripening.

# **ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
abs.	absolut
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
AGU	Anhydroglucoseeinheit
Bn	Benzyl
Cadoxen	Cadmium-Ethylendiamin-Komplex
cat.	katalytische Menge
COSY	correlation spectroscopy
Cuen	Kupfer-Ethylendiamin-Komplex
Cuoxam	Kupfer-Ammoniak-Komplex
d	Tage
d	Duplett
Da	Dalton
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTST	Dimethyl(methylthio)-sulfoniumtriflat
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DP	degree of polymerisation (Polymerisationsgrad)
DS	degree of substitution (Substitutionsgrad)
ECF	elemental chlorine free
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EWNN	Eisenweinsäure-Natrium-Komplex
FT-IR	Fourier-Transformation Infrarot
GC	Gaschromatographie
Glc	Glucose

GPC	Gelpermeationschromatographie
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HWM	high wet modulus
HPLC	high performance liquid chromatography
IDCP	Iodoniumdicollidinperchlorat
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
LCC	lignin-carbohydrate-complex
Lit.	Literatur
m	Multiplett
М	molar
MALLS	multi angle laser light scattering
MC	Methylcellulose
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
${ m M}_{ m w}$	Gewichtsmittel der durchschnittlichen Molmasse
MWD	molecular weight distribution
NaAc	Natriumacetat
NaOMe	Natriummethanolat
NBS	N-Bromsuccinimid
NHS	N-Hydroxysuccinimid
NIS	N-Iodsuccinimid
nkat	Nanokatal
NMMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
NMR	nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quadruplett
$\mathbb{R}^2$	Bestimmtheitsmaß
R <sub>g</sub>	Gyrationsradius

RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
R <sub>w</sub>	Molekülradius
S	Singulett
SEC	size exclusion chromatography
sol.	Lösung
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat
t-BuOK	<i>tert</i> -Kaliumbutylat
ТСА	Trichloressigsäure
TCF	totally chlorine free
TFA	Trifluoressigsäure
TfOMe	Methyltrifluoromethansulfonat (Methyltriflat)
THF	Tetrahydrofuran
TMP	Trimethylphosphat
TMS	Tetramethylsilan
TMSCHN <sub>2</sub>	Trimethylsilyldiazomethan
Tol	Toluol
US	Ultraschall
UV	Ultraviolettspektroskopie
V	Volumen
$\overline{\chi}_{c}$	Kristallinitätsgrad
2,6-di-t-BuMePy	2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Cellulosekette und Cellobiose-Untereinheit2
Abbildung 2	Wasserstoffbrückenbindungssystem in Cellulose I nach Marchessault und
	Liang <sup>[22]</sup>
Abbildung 3	Fransenfibrillarmodell der Cellulose7
Abbildung 4	Strukturebenen von Holz und Cellulose7
Abbildung 5	Fließschema des Viskoseprozesses (nach Lenzing AG) 13
Abbildung 6	Grundreaktionen der Alkalisierung und Xanthogenierung 14
Abbildung 7	Oxidative Depolymerisation im alkalischen Medium15
Abbildung 8	Primäre Reaktionen bei der Bildung von Cellulosexanthogenat <sup>[3]</sup> 16
Abbildung 9	Sekundäre Reaktionen bei der Bildung von Cellulosexanthogenat <sup>[3]</sup> 16
Abbildung 10	Typische Nebenreaktionen des CS2 bei der Bildung von
	Cellulosexanthogenat <sup>[29, 47]</sup> 16
Abbildung 11	Reaktionen des Carbonylsulfids <sup>[47]</sup> 17
Abbildung 12	Regenerationsreaktion vom Cellulosexanthogenat zur Cellulose im
	Spinnbad21
Abbildung 13	Regenerationsreaktion beim Ausspinnen in ein zinkhaltiges Spinnbad
Abbildung 14	Schema der Nachbehandlung bei der Stapelfaserproduktion (nach [29])
Abbildung 15	Schema zur Transxanthogenierung und y-Zahl-Verringerung bei
	Viskose
Abbildung 16	Transxanthogenierung durch Ortho-Ionen nach Trimnell et al.196826
Abbildung 17	Bildung von Natriumtrithiocarbonat bei der Reife
Abbildung 18	Strukturebenen der Substitution in Cellulosexanthogenat
Abbildung 19	Xanthogenierungs- und Stabilisierungsreaktion mit N-Methyl-N-
	phenyliodacetamid und Allylbromid am Modell trans-1,2-
	Cyclohexandiol
Abbildung 20	Stabilisierungsreaktion mit N-Methyl-N-phenyliodacetamid und
	Allylbromid an Viskose. Die Xanthogenatgruppe kann dabei auch an
	Position 2 oder 3 stehen

Abbildung 21	Schema des GPC-Systems 1 zur Analyse von stabilisierten Viskosen. 40
Abbildung 22	Molmasseverteilung von anilidstabilisierten und von gefällten Proben
	von Viskose 1 und 2 41
Abbildung 23	GPC-Elutionsprofile zum Vergleich von Anilid- und Allylstabilisierung
	und zum Lösungsverhalten der Ausgangsstoffe bei 1- und 2-stündigem
	Lösen, GPC-System 2
Abbildung 24	Relative Wiederfindungsrate der anilid- und allylstabilisierten Proben
	von Viskose 1 bei ein- und zweistündigem Lösen
Abbildung 25	Eichgeraden für die dn/de-Bestimmung von anilidstabilisierter Viskose
	1 und Viskose 2
Abbildung 26	UV-Spektren von anilidstabilisierter Viskose 2 und der
	anilidstabilisierten Modellsubstanz 3 mit dem Hauptpeak im Bereich
	284 nm, gemessen in DMAc, Schwankungen im Signal vor 270 nm
	sind auf dessen Eigenabsorption zurück zu führen
Abbildung 27	Elutionsprofil der als Kalibriersubstanz eingesetzten
	niedermolekularen Modellsubstanz 3 bei 5-maliger Einspritzung und
	Eichgerade
Abbildung 28	Substituentenverteilung über Molekulargewichtsverteilung von
	stabilisierter Viskose 1, frisch und nachgereift 52
Abbildung 29	Substituentenverteilung über Molekulargewichtsverteilung von
	stabilisierter Viskose 2, frisch und nachgereift 53
Abbildung 30	Eichgerade Glucose in Wasser (links) und Glucose in CMC-Lösung
	(rechts)
Abbildung 31	Enzymaktivität von Novozym 613 1:2500, gereinigt über PD-10
	Kartusche
Abbildung 32	Aktivität von gereinigtem Novozym 613 an stabilisierten Proben von
	Viskose 1 bei ein- und zweistündiger Inkubation mit unterschiedlichen
	Enzymdosen, korrigiert um Blindwert
Abbildung 33	Aktivität anderer Enzyme an stabilisierten Proben von Viskose 1 bei
0	einstündigem Abbau bei 37 °C, korrigiert um Blindwert und
	Enzymeigenzucker
Abbildung 34	GPC-Elutionsprofile zum Endoglucanaseabbau (Novozym 613) von
0	anilidstabilisierter Viskose 1 mit 35 nkat/mg und 71 nkat/mg für 6h
	bei 37 °C

Abbildung 35	GPC-Elutionsprofile zum Endoglucanaseabbau (Novozym 613) von
	allylstabilisierter Viskose 1 mit 35 nkat/mg und 71 nkat/mg für 6h bei
	37 °C
Abbildung 36	Relative Wiederfindungsraten von anilidstabilisierter Viskose 1 und
	Viskose 2 nach Endoglucanaseabbau (Novozym 613) bei 37 °C, 100
	nkat/mg, für 24 bis 72 h und Behandlung unter gleichen Bedingungen
	ohne Enzymzusatz (Blind)
Abbildung 37	Viskositäten von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 nach
	Endoglucanaseabbau (Novozym 613) bei 37 °C, 100 nkat/mg, für 24
	bis 72 h und Behandlung unter gleichen Bedingungen ohne
	Enzymzusatz (Blind)
Abbildung 38	Anilidstabilisierte Viskose 1, Ausgangsstoff und 24 bzw. 48 h
	enzymabgebaut, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 2
Abbildung 39	Allylstabilisierte Viskose 1, Ausgangsstoff und 24 bzw. 48 h
	enzymabgebaut, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 265
Abbildung 40	Anilidstabilisierte Viskose 2, Ausgangsstoff und 24 bzw. 48 h
	enzymabgebaut, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 265
Abbildung 41	Anilidstabilisierte Viskose 1, enzymabgebaut 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C,
	GPC-System 2
Abbildung 42	Anilidstabilisierte Viskose 2, enzymabgebaut 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C,
	GPC-System 2
Abbildung 43	Allylstabilisierte Viskose 1, enzymabgebaut 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C,
	GPC-System 2
Abbildung 44	UV-Signal der enzymatisch abgebauten Viskose 1 mit den zugehörigen
	UV-Spektren des Hauptpeaks und des Peaks der Abbauprodukte, 48 h,
	100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1
Abbildung 45	UV-Signal der enzymatisch abgebauten Viskose 2 mit den zugehörigen
	UV-Spektren des Hauptpeaks und des Peaks der Abbauprodukte, 48 h,
	100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1
Abbildung 46	RI- und UV-Signal von enzymatisch abgebauter anilidstabilisierter
	Viskose 1, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C (links) und differentielle
	Molmassenverteilung des Ausgangsstoffes und des Hauptpeaks der
	enzymatisch abgebauten Probe (rechts), GPC System 1 69

Abbildung 47	RI- und UV-Signal von enzymatisch abgebauter anilidstabilisierter
	Viskose 2, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C und differentielle
	Molmassenverteilung des Ausgangsstoffes und des Hauptpeaks der
	enzymatisch abgebauten Probe, GPC System 1
Abbildung 48	Molmassen der Ausgangsstoffe und der enzymatisch behandelten
	Proben von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2
Abbildung 49	Polydispersitäten und Molekülradien der Ausgangsstoffe und der
	enzymatisch behandelten Proben von anilidstabilisierter Viskose 1 und
	Viskose 2
Abbildung 50	Steigung von log $M_w/R_g$ der Ausgangsstoffe und der enzymatisch
	behandelten Proben von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2.72
Abbildung 51	FTIR-Spektren von anilidstabilisierter Viskose 2 und der
	entsprechenden Modellsubstanz 3 (Dithiocarbonsäure-O-(2-hydroxy-
	cyclohexyl)-ester-S-[(N-methyl-N-phenyl-carbamoyl)-methyl]-ester). 73
Abbildung 52	FTIR-Spektren von allylstabilisierter Viskose 2 und der
	entsprechenden Modellsubstanz 5 (Dithiocarbonsäure-S-allylester-O-
	(1R,2R-phenylcarbamoyl-oxy-cyclohexyl)-ester)
Abbildung 53	FTIR-Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 als Ausgangsstoff, als
_	72 h bei 37 °C inkubierte Blindprobe und als unter gleichen
	Bedingungen mit Novozym 613 abgebaute Probe74
Abbildung 54	FTIR-Spektrum von allylstabilisierter Viskose 2 als Ausgangsstoff, als
	72 h bei 37 °C inkubierte Blindprobe und als unter gleichen
	Bedingungen mit Novozym 613 abgebaute Probe
Abbildung 55	FTIR-Spektren der enzymbehandelten Proben von Viskose 2 und des
	Enzyms
Abbildung 56	Fluoreszenzsignal und RI-Signal (links) und Differential Plot
	Fluoreszenz/RI (rechts) von enzymabgebauter anilidstabilisierter
	Viskose 1, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1
Abbildung 57	Fluoreszenzsignal und RI-Signal (links) und Differential Plot
C	Fluoreszenz/RI (rechts) von enzymabgebauter anilidstabilisierter
	Viskose 2, 48 h, 100 nkat/mg, 37 °C, GPC-System 1
Abbildung 58	UV-Signal der GPC-Analyse von stabilisierten Viskosen, 7 Stunden mit
C	Ultraschall abgebaut – es sind keine signifikanten Mengen an
	abgepaltenen Seitengruppen erkennbar

Abbildung 59	GPC-Analyse von anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2 nach 0,
	5, 15, 30, 60, 180, 300 und 420 Minuten Ultraschallbehandlung 79
Abbildung 60	Verringerung des Molekulargewichts $(M_w)$ nach der Zeit der
	Ultraschallbehandlung
Abbildung 61	Polydispersität und absolute Wiederfindungsrate der Ausgangsstoffe
	und nach 7-stündiger Ultraschallbehandlung bei anilidstabilisierten
	Proben von Viskose 1 und Viskose 2 (dn/dc 0,136)
Abbildung 62	Steigung von log $M_w/R_g$ der Ausgangsstoffe und nach 7-stündiger
	Ultraschallbehandlung bei anilidstabilisierter Viskose 1 und Viskose 2
	(dn/dc 0,136)
Abbildung 63	300 MHz <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum einer anilidstabilisierten Probe von
	Viskose 1 nach 14 h Ultraschallabbau, 20 °C, DMSO-d683
Abbildung 64	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum einer anilidstabilisierten Probe von Viskose 1 nach
	14 h Ultraschallabbau, 20 °C, DMSO-d6
Abbildung 65	Schema zur indirekten Methylierung von Viskose
Abbildung 66	FT-IR Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 vor und nach der
	Carbanilierung, normalisiert auf den Hauptpeak bei 1060 cm <sup>-1</sup>
Abbildung 67	Carbanilierung der Modellsubstanzen mit Phenylisocyanat in Pyridin
Abbildung 68	Carbanilierung der anilid- und allylstabilisierten Viskosen in Pyridin. 88
Abbildung 69	300 MHz <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Viskose 1, stabilisiert und
	carbaniliert, 20 °C, DMSO-d6
Abbildung 70	<sup>13</sup> C-NMR-Spektren zur Umwandlung vom Dithiocarbonat (9, oben)
	zum Monothiocarbonat (13, unten) <sup>[159]</sup> 91
Abbildung 71	Umwandlung der Dithiocarbonat-Modellsubstanzen zum
	Monothiocarbonat
Abbildung 72	Umwandlung der stabilisierten Viskosen vom Dithiocarbonat zum
	Monothiocarbonat
Abbildung 73	300 MHz <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 nach
	Umwandlung mit Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (15), 20 °C, DMSO-d6
Abbildung 74	Mögliche Quervernetzungsreaktion durch Quecksilberionen an
	stabilisierten Viskosen,
Abbildung 75	Abspaltung der Thiocarbonatgruppe von den Modellsubstanzen 97
Abbildung 76	Abspaltung der Thiocarbonatgruppe von stabilisierten Viskosen 98

Abbildung 77	300 MHz <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von anilidstabilisierter Viskose 2 nach
	Abspaltung der alkylierten Thiocarbonate (18), 20 °C, DMSO-d6 99
Abbildung 78	Entschützungsmechanismus mit Iodoniumspezies
Abbildung 79	Entschützungsmechanismus mit Ethylendiamin100
Abbildung 80	Entschützungsmechanismus mit Perfluorhexyliodid nach Yu <sup>[173]</sup> 100
Abbildung 81	Methylierung der Modellsubstanz103
Abbildung 82	Methylierung des entschützten Viskosederivates
Abbildung 83	Decarbanilierung der methylierten Modellsubstanz104
Abbildung 84	Decarbanilierung des methylierten Viskosederivates104
Abbildung 85	Vergleich der beiden Methylierungsstrategien 105
Abbildung 86	Direkte Methylierung und Entschützung der Anilid-Modellsubstanz.
	110
Abbildung 87	Direkte Methylierung und Entschützung der anilidstabilisierten
	Viskose
Abbildung 88	IR-Spektren der unmethylierten Modellsubstanz (3) und der
	methylierten Modellsubstanz (23), normiert auf 1652 cm <sup>-1</sup> 113
Abbildung 89	FT-IR-Spektren der anilidstabilisierten Viskose 1 vor (8) und nach der
	direkten Methylierung (27), normiert auf 1650 cm <sup>-1</sup> 113
Abbildung 90	300 MHz <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von methylierter, anilidstabilisierter
	Viskose 1 (25), in DMSO-d <sub>6</sub> bei 57 °C 114
Abbildung 91	Gaschromatographische Trennung eines H2SO4-Hydrolysats aus direkt
	methylierter, anilidstabilisierter Viskose 2 mit Zuordnung der
	getrennten Alditolbausteine
Abbildung 92	Syntheseschema für die 2-, 3-, 6-, 2,3-, 2,6-, 3,6- und 2,3,6-OMe-
	Glucosederivate
Abbildung 93	Syntheseschema für das 6-OMe Derivat der Glucose
Abbildung 94	Substituentenverteilung über Molekulargewichtsverteilung von
	stabilisierter Viskose 1 (links) und Viskose 2 (rechts), frisch und
	nachgereift143
Abbildung 95	RI- und UV-Signal von enzymatisch abgebauter und anilidstabilisierter
	Viskose 1144
Abbildung 96	Direkte Methylierung und Entschützung von anilidstabilisierter
	Viskose mit Trimethylsilyldiazomethan145

Fig. 1	Distribution of substituents over molecular weight distribution on stabilized
	viscose 1 (left) and viscose 2 (right) samples, fresh and ripened 147
Fig. 2	RI- and UV-signal of enzymatically degraded and stabilized samples of
	viscose 1
Fig. 3	Direct methylation and deprotection of stabilized viscose with
	trimethylsilyldiazomethane149
Fig. 4	Comparison of the two methylation concepts, the "indirect" and the "direct"
	methylation

Produktion von Zellstoffen 2004 nach FAOSTAT 20041
Ausgewählte Eigenschaften der stabilisierten und der gefällten Viskosen
Substitutionsgrade über UV-Messung an den anilidstabilisierten Viskosen
in DMAc bzw. DMAc/LiCl (0,9 % w/v) und über FT-IR-Messung
(Lenzing AG) an den frischen Viskosen ermittelt 49
Analytische Daten zur Viskosenachreife aus herkömmlichen Messungen
und FT-IR-Messungen der Lenzing AG R&D 53
Auflistung der zur Umwandlung von 9 (Xanthogenat) in 13
(Monothiocarbonat) getesteten Metallspezies
Auflistung der untersuchten Methoden zur Ausschleusung von
Quecksilber aus der Polymerlösung95
Versuche zur direkten Abspaltung der Xanthogenatgruppe an der
Modellsubstanz 10
Versuche zur Abspaltung der Monothiocarbonatgruppe an der
Modellsubstanz 14
Ausgewählte Methylierungsreaktionen mit Methyliodid106
Methylierungsreaktionen mit Methyltrifluormethansulfonat 107
Ausgewählte Methylierungsreaktionen mit Dimethylsulfat107

Tabelle 12	Methylierungsreaktionen	mit	Dimethylp	ohosphit	und
	Trimethyloxoniumtetrafluor	roborat			108
Tabelle 13	Ausgewählte Methylierung	sreaktionen	(je 10 min,	1h und	20h) an
	anilidstabilisierter Viskose (7, Viskose 1)10				
Tabelle 14	Methylierungsversuche mit	Trimethyldia	zomethan (2N	A in Hexar	n) 112
Tabelle 15	Auswertung der Flächeninte	egrale der Tr	ennung aus Al	bbildung 9	1 116

## VERÖFFENTLICHUNGEN

Rußler, Axel, Potthast, Antje, Rosenau, Thomas, Lange, Thomas, Saake, Bodo, Sixta, Herbert, Kosma, Paul (in Druck): Determination of substituent distribution of viscoses by GPC, Holzforschung, 2006

Russler, A., Saake, B., Potthast, A., Rosenau, T., Puls, J., Sixta, H., Kosma, P. (2005): A novel approach to assess xanthate group distribution in viscose. In: Department of Chemistry, BOKU: Japanese-European Workshop on Cellulose and Functional Polysaccharides, September 11-14, Wien, p. 74

Russler, A., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P. (2005): New methylation analysis of viscose. In: Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences: 13th European Carbohydrate Symposium, 21-26 August, Bratislava; Book of Abstracts, P99; ISBN 8096935968

Rußler, A., Lange, T., Potthast, A., Rosenau, T., Berger-Nicoletti, E., Sixta, H., Kosma, P. (2005): A novel method for analysis of xanthate group distribution in viscoses. In: T. Heinze, K. Fischer, Macromolecular Symposia, 223, 1, 189-199; WILEY-VCH, Weinheim; ISBN ISBN3527313265.

Lange, T., Rußler, A., Potthast, A., Rosenau, T., Sixta, H., Kosma, P. (2004): Analysis of Xanthate group distribution in viscoses. In: ZELLCHEMING, Darmstadt: Cellulose-Chemiker-Rundgespräch, 28. Juni - 1. Juli, Wiesbaden; Abstracts, 18-20

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Nobles, D. R.; Romanovicz, D. K.; Brown, R. M. J., Cellulose in Cyanobacteria. Origin of Vascular Plant Cellulose Synthase? *Plant Physiol.* **2001**, 127, (2), 529-542.

2. Richardson, S.; Gorton, L., Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 497, (1-2), 27-65.

3. Fengel, D.; Wegener, G., *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1989.

4. Sjöström, E., *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. 2 ed.; Academic Press: San Diego, 1993.

5. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A., Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff. *Angew. Chem.* **2005**, 117, (22), 3422-3458.

6. Klemm, D.; Schmauder, H.-P.; Heinze, T., Cellulose. In *Polysaccharides II, Polysaccharides from Eucaryotes*, Biopolymers ed.; De Baets, S.; Vandamme, E. J.; Steinbüchel, A., Eds. Verlag Wiley-VCH: Weinheim, 2002; Vol. 6, pp 275-319.

7. Payen, A., Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. *C.* R. *Hebd. Seances Acad. Sci* **1838**, 7, 1052-1056.

8. Atalla, R. H., Cellulose. In *Carbohydrates*, Pinto, B. M., Ed. Elsevier: Oxford, 1999; Vol. 3, pp 529-598.

9. Gruber, E.; Krause, T.; Schurz, J., Cellulose. In *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4 ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1974; Vol. 9, pp 184-191.

10. Nimz, H.; Schmitt, U.; Schwab, E.; Wittmann, O.; Wolf, F., Wood. In *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5 ed.; Arpe, H.-J., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005; Vol. CD-ROM-Ausg., p 54.

11. Heinze, T., New ionic polymers by cellulose functionalization. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, (11), 2341-2364.

12. Sixta (Hrsg.), H., Handbook of Pulp. 1 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; p 1316.

13. TAPPI TAPPI Standard om T236 Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.; 1993.

14. FAOSTAT, Pulp, Paper & Paperboard. In Food and Agriculture Organisation of the United Nations (FAO): 2004.

15. Patt, R., Vorlesungsunterlagen Chemische Holztechnologie. In Hamburg, 2002.

16. Jarvis, M., Chemistry: cellulose stacks up. Nature 2003, 426, (6967), 611-612.

17. Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry. Volume 1 - Fundamentals and Analytical Methods.* Wiley-VCH: Weinheim, 1998.

18. Hult, E.-L.; Larsson, P. T.; Iversen, T., A Comparative CP/MAS 13C-NMR Study of the Supermolecular Structure of Polysaccharides in Sulphite and Kraft Pulps. *Holzforschung* **2002**, *56*, (2), 179-184.

19. Newman, R. H., Estimation of the Relative Proportions of Cellulose I alpha and I beta in Wood by Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Holzforschung* **1999**, **53**, (4), 335-340.

20. Liitiä, T.; Maunu, S. L.; Hortling, B., Solid State NMR Studies on Cellulose Crystallinity in Fines and Bulk Fibres Separated from Refined Kraft Pulp. *Holzforschung* **2000**, 54, (6), 618-624.

21. Maunu, S. L., NMR studies of wood and wood products. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2002, 40, (2), 151-174.

22. Marchessault, R. H.; Liang, C. J., Infrared spectra of crystalline polysaccharides. III. Mercerized cellulose. *J. Polym. Sci.* **1960**, 43, 71-84.

23. Lewin (Hrsg.), M.; Pearce (Hrsg.), E. M., *Handbook of Fiber Chemistry*. 2 ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, Basel, Hong Kong, 1998; Vol. 15, p 1083.

24. Ciacco, G. T.; Liebert, T. F.; Frollini, E.; Heinze, T. J., Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. *Cellulose* **2003**, 10, (2), 125-132.

25. Liebert, T. F.; Heinze, T. J., Exploitation of reactivity and selectivity in cellulose functionalization using unconventional media for the design of products showing new superstructures. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, (4), 1124-1132.

26. Woodings, C. R., Regenerated Cellulosics. In *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed.; Kirk, R. E., Ed. Wiley: 1993; Vol. 10.

27. Iller, E.; Kukielka, A.; Stupinska, H.; Mikolajczyk, W., Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives. *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, 63, (3-6), 253-257.

28. Potthast, A.; Röhrling, J.; Rosenau, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labeling. 3. Monitoring oxidative processes. *Biomacromolecules* **2003**, **4**, (3), 743-749.

29. Woodings, C., (Editor); Lönnberg, B.; Wilkes, A. G.; White Mbe, P.; Kamide, K.; Nishiyama, K.; Hearle, J. W. S.; Turbak, A.; Johnson, T. F. N., *Regenerated Cellulose Fibres*. Woodhead Publishing Limited: 2001.

30. Wilkie, K. C. B., The hemicelluloses of grasses and cereals. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1979**, 36, 215-264.

31. Schoettler, J. R., The alkali resistance of the pentosans in aspenwood. *Tappi* **1954**, 37, (12), 686-694.

32. Kato, K. L.; Cameron, R. E., A Review of the Relationship Between Thermally-Accelerated Ageing of Paper and Hornification. *Cellulose* **1999**, 6, (1), 23-40.

33. Pitha, J.; Trinadha Rao, C.; Lindberg, B.; Seffers, P., Distribution of substituents in 2-hydroxypropyl ethers of cyclomaltoheptaose. *Carbohydr. Res.* **1990**, 200, 429-435.

34. Reuben, J., Analysis of the carbon-13 n.m.r. spectrum of methanolyzed Oethylcellulose: Monomer composition and models for its description. *Carbohydr. Res.* **1987,** 161, (1), 23-30.

35. Reuben, J., Analysis of the 13C-n.m.r. spectra of hydrolyzed and methanolyze Omethylcelluloses: monomer compositions and models for their description. *Carbohydr*. *Res.* **1986**, 157, 201-213.

36. Reuben, J.; Conner, H. T., Analysis of the carbon-13 n.m.r. spectrum of hydrolyzed O-(carboxymethyl)cellulose: monomer composition and substitution patterns. *Carbohydr. Res.* **1983**, 115, 1-13.

37. Reuben, J., Description and analysis of hydroxyethyl cellulose. *Macromolecules* **1984**, 156-161.

38. Heinrich, J. Strukturaufklärung von Cellulosederivaten und Galactanen mittels chemischer, chromatographischer und massenspektrometrischer Methoden. Fachbereich Chemie, Universität Hamburg., Hamburg, 1999.

39. Lundberg, J.; Turbak, A., Rayon. In *Encyclopedia of Chemical Technology (ECT)*, 3 ed.; 1982; Vol. 19, pp 855-880.

40. Rupf, H., Wald und Mensch im Geschehen der Gegenwart. Jahresber. Deutsch. Forstver. 1960, 30-45.

41. Marash, S.; Gubler, R.; Inoguchi, Y. CEH Report, Rayon and Lyocell Fibers SRI Consulting: 2004.

42. Bachinger, J., Die Entwicklung des Weltfasermarktes in den letzten 20 Jahren im Vergleich Stapelfaser zu Filament. *Lenzinger Ber.* **2003,** 82, 6-11.

43. Rogovin, Z. A., *Chemiefasern. Chemie - Technologie.* Wilhelm Albrecht, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1982.

44. Philipp, B.; Dautzenberg, H.; Schmiga, W., Kinetic study of the formation and decomposition of xanthates with chemically modified cellulose and hemicellulose. *Faserf. Textiltech.* **1969**, 20, (12), 573-577.

45. WHO, Environmental health criteria for carbon disulfide. In *Environmental health criteria*, World Health Organisation: 1979; Vol. 10.

46. Sixta, H., Unterlagen zur Vorlesung "Chemische Technologie des Holzes". In Universität für Bodenkultur, Wien, 2002.

47. Götze, K., Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren. 3 ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1967.

48. Dautzenberg, H.; Philipp, B., Über Bildungsweise und Verhalten des Natriumdithiocarbonats. Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 375, (2), 113-123.

49. Fink, H.; Stahn R.; Matthes A., Reifebestimmung und Ultrafiltration von Viscose. *Angew. Chem.* **1934,** 17, (34), 602-607.

50. Treiber, E.; Gierer, J.; Rehnström, J.; Schurz, J., Einige Notizen zur gamma-Zahlbestimmung und gamma-Fraktionierung Teil I. *Holzforschung* **1956**, 10(2), 36-42.

51. Schurz, J., Über die Umsetzungsprodukte von Diäthylchloracetamid mit Cellulosexanthogenat und mit Trithiokohlensäure. *Die Makromolekulare Chemie* **1954**, 13, (1), 223-228.

52. Philipp, B.; Liu, K.-T., Zur Substituentenverteilung in Cellulosefaserxanthogenaten und Viskosen. *Faserf. Textiltech.* **1959**, 10, (12), 555-562.

53. Dautzenberg, H.; Philipp, B., Kinetics and mechanism of the decomposition of xanthates in aqueous alkali solution. Z. Phys. Chem. **1970**, 243, (5-6), 364-79.

54. Philipp, B.; Dautzenberg, H., Zur Bildungsgeschwindigkeit von Na-Äthylmonothiocarbonat im Vergleich zu Na-Äthylxanthogenat. Z. Phys. Chem. **1966**, 231, (3-4), 270-273.

55. Lyselius, A.; Samuelson, O., Untersuchungen über die Nachreife von Viskose. *Svensk Papperstidn.* **1961,** 64, (5), 145-151.

56. Garegg, P. J.; Lindström, K., Determination of the Position of the Xanthate Groups in Glucopyranosides by Means of Nuclear Magnetic Resonance

Part 3. The Distribution of Substituents in a Simulated Viscose Process on Methyl 4-O-Methyl-beta-D-Glucopyranoside. *Svensk Papperstidn.* **1969**, 72, (13-14), 421-426.

57. Bär, H. J.; Dautzenberg, H.; Philipp, B., Kinetische Untersuchungen zur Umxanthogenierung von Cellulosexanthogenat. *Faserf. Textiltech.* **1966**, 17, (12), 551-558.

58. Philipp, B.; Dautzenberg, H., Bericht über das Rundgespräch für Cellulosechemiker über den Lösungszustand in verdünnten, konzentrierten und technischen Celluloselösungen in Baden-Baden 1966 - Untersuchungen zur Xanthogenatgruppenverteilung und Umxanthogenierung in Cellulosefaserxanthaten und Viskosen. *Das Papier* **1967**, (3), 118-133.

59. Trimnell, D.; Doane, W. M.; Russell, C. R.; Rist, C. E., Migration of thiolthiocarbonyl groups of methyl [alpha]-glucopyranoside xanthates. *Carbohydr. Res.* **1967**, *5*, (2), 166-175.

60. Dautzenberg, H.; Philipp, B., Various degradation mechanisms of cellulose xanthate. *Faserf. Textiltech.* 1970, 21, (5), 201-204.

61. König, L.; Döring, R.; Postel, S., 13C-NMR-Untersuchungen an 13C-markierten Cellulosexanthogenaten. *Das Papier* **1993**, 11, 641-644.

62. Fischer, K.; Krasselt, K.; Schmidt, I.; Weightman, D., Distribution of Substituents along the Cellulose Chain on Cellulose Xanthate and Carboxymethyl Cellulose. *Macromol. Symp.* **2005**, 223, (1), 109-120.

63. Spurlin, H. M., Arrangement of Substituents in Cellulose Derivatives. J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 2222-2227.

64. Steeneken, P. A. M.; Woortman, A. J. J., Substitution patterns in methylated starch as studied by enzymic degradation. *Carbohydr*. *Res.* **1994**, 258, 207-221.

65. Thomas, M.; Chauvelon, G.; Lahaye, M.; Saulnier, L., Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose. *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, (8), 761-770.

66. Mann, G.; Kunze, J.; Loth, F.; Fink, H.-P., Cellulose ethers with a block-like distribution of the substituents by structure-selective derivatization of cellulose. *Polymer* **1998**, 39, (14), 3155-3165.

67. Mischnick, P.; Niedner, W.; Adden, R., Possibilities of Mass Spectrometry and Tandem-Mass Spectrometry in the Analysis of Cellulose Ethers. *Macromol. Symp.* 2005, 223, (1), 67-78.

68. Mischnick, P., Challenges in structure analysis of polysaccharide derivatives. *Cellulose* **2002**, 00, 1-13.

69. Zellcheming Merkblatt Veresterungsgrad (Gammawert) des Cellulosexanthogenates nach dem Ionenaustausch-Verfahren (Batch-Methode); Verein Zellcheming: Darmstadt, 1972; p 2.

70. Zellcheming Merkblatt Veresterungsgrad (Gammawert) des Cellulosexanthogenates auf potentiometrischem Wege; Verein Zellcheming: Darmstadt, 1972; p 2.

71. Schwab, M. E.; Kloss, R., Die automatische Reifebestimmung beim Viskosespinnprozeß. Lenzinger Ber. 1985, 59, 65-70.

72. Messung der Viskosität mit dem Kugelfall-Viskosimeter nach Höppler DIN 53015; Deutsches Institut für Normung: 1959.

73. *Viscosity in cupri-ethylenediamine solution SCAN-CM 15:88*; Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee: 1988; p 7.

74. Schleicher, H.; Borrmeister, B., Investigations on the state of solution of viscose. *Lenzinger Ber.* **1998**, 78, 7-11.

75. Zellcheming Merkblatt Gelvolumen in Viskose Merkblatt III/18/68; Verein Zellcheming: Darmstadt, 1968; p 3.

76. Zellcheming Merkblatt Filterverstopfungszahl von Viskose - Durchführung des Prüfverfahrens Merkblatt III/6 B/68; Verein Zellcheming: Darmstadt, 1968; p 4.

77. Tunc, D.; Bampton, R. R.; Muller, T. E., Quantitative Determination of Xanthate-, By-Product-, and Total-Sulfur in Viscose by Ultraviolet Spectrophotometry. *Tappi* **1969**, **5**2, (10), 1882-1885.

78. Lenzing Analysenvorschrift - Nebenproduktbestimmung der Viskose; Lenzing AG R&D: Lenzing.

79. Nehls, I.; Wagenknecht, W., Einsatz der hochauflösenden Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie in der Celluloseforschung. *Das Papier* **1994**, 12, 749-755.

80. Blasutto, M.; Delben, F.; Milost, R.; Painter, T. J., Novel cellulosic ethers with low degrees of substitution - I. Preparation and analysis of long-chain alkyl ethers. *Carbohydr. Polym.* **1995**, 27, (1), 53-62.

81. Mischnick, P.; Heinrich, J.; Gohdes, M.; Wilke, O.; Rogmann, N., Structure analysis of 1,4-glucan derivatives. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1985-1995.

82. Tezuka, Y.; Tsuchiya, Y., Determination of substituent distribution in cellulose acetate by means of a 13C NMR study on its propanoated derivative. *Carbohydr. Res.* **1995,** 273, (1), 83-91.

83. Tezuka, Y.; Tsuchiya, Y.; Shiomi, T., 13C NMR determination of substituent distribution in carboxymethylcellulose by use of its peresterified derivatives. *Carbohydr. Res.* **1996**, 291, 99-108.

84. Kamide, K.; Kowsaka, K.; Okajima, K., 13C NMR Study on the Distribution of Substituent Groups on Trihydric Alcohol Units in Cellulose Xanthate. *Polymer Journal* **1987,** 19, (2), 231-240.

85. Akerholm, M.; Hinterstoisser, B.; Salmen, L., Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, (3), 569-578.

86. Oh, S. Y.; Yoo, D. I.; Shin, Y.; Seo, G., FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr. Res.* **2005**, 340, (3), 417-428.

87. Proniewicz, L. M.; Paluszkiewicz, C.; Weselucha-Birczynska, A.; Majcherczyk, H.; Baranski, A.; Konieczna, A., FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degradated cellulose. *J. Mol. Struct.* **2001**, 596, (1-3), 163-169.

88. Carrillo, F.; Colom, X.; Sunol, J. J.; Saurina, J., Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *Eur. Polym. J.* **2004,** 40, (9), 2229-2234.

89. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.* 6 ed.; Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 2002; p 437.

90. Andrews, D. A.; Hurtubise, F. G.; Krässig, H., The Presence of Monothiocarbonate Substituents in Cellulose Xanthates. *Can. J. Chem.* **1960**, 38, 1381-1394.

91. Saake, B.; Kruse, T.; Puls, J., Investigation on molar mass, solubility and enzymatic fragmentation of xylans by multi-detected SEC chromatography. *Bioresour*. *Technol.* **2001**, 80, (3), 195-204.

92. Eremeeva, T., Size-exclusion chromatography of enzymatically treated cellulose and related polysaccharides: a review. *J. Biochem. Bioph. Methods* **2003**, 56, (1-3), 253-264.

93. Erler, U.; Mischnick, P.; Stein A.; Klemm D., Determination of the substitution patterns of cellulose methyl ethers by HPLC and GLC - comparison of methods. *Polym. Bull.* **1992**, 29, 349-356.

94. Arisz, P. W.; Kauw, H. J. J.; Boon, J. J., Substituent distribution along the cellulose backbone in O-methylcelluloses using GC and FAB-MS for monomer and oligomer analysis. *Carbohydr*. Res. **1995**, 271, (1), 1-14.

95. Björndal, H.; Hellerqvist, C. G.; Lindberg, B.; Svensson, S., Gas-Flüssigkeits-Chromatographie und Massenspektometrie bei der Methylierungsanalyse von Polysacchariden. *Angew. Chem.* **1970**, 82, (16), 643-674.

96. Saake, B.; Lebioda, S.; Puls, J., Analysis of the substituent distribution along the chain of water-soluble methyl cellulose by combination of enzymatic and chemical methods. *Holzforschung* **2004**, 58, 97-1004.

97. Röhrling, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Ebner, G.; Sixta, H.; Kosma, P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labeling. 1. Method development. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, (5), 959-968.

98. Schelosky, N.; Röder, T.; Baldinger, T., Molmasseverteilug cellulosischer Produkte mittels Grössenausschlusschromatographie in DMAc / LiCl. *Das Papier* **1999**, 53, (12), 728-738.

99. Churms, S. C., Recent progress in carbohydrate separation by high-performance liquid chromatography based on size exclusion. *J. Chromatogr. A* **1996**, 720, (1-2), 151-166.

100. Fischer, K.; Koch, R.; Fischer, M.; Schmidt, I., Anwendungen der SEC zur Charakterisierung von Cellulose und Cellulosederivaten. *Das Papier* **1999**, (12), 722-727.

101. Mori, S.; Barth, H. G., Size Exclusion Chromatography. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 1999; p 234.

102. Fischer, K.; Goldberg, W.; Wilke, M., Probleme bei der Verteilung von Polymerisationsgrad und Substitutionsgrad beim Viskoseprozeß. *Das Papier* **1991,** 12, 748-756.

103. Gohdes, M.; Mischnick, P.; Wagenknecht, W., Methylation analysis of cellulose sulphates. *Carbohydr. Polym.* **1997**, 33, (2-3), 163-168.

104. Harris, P. J.; Henry, R. J.; Blakeney, A. B.; Stone, B. A., An improved procedure for the methylation analysis of oligosaccharides and polysaccharides. *Carbohydr*. *Res.* **1984**, 127, (1), 59-73.

105. Rolf, D.; Gray, G. R., Reductive cleavage of glycosides. J. Am. Chem. Soc. 1982, 104(12), 3539-3541.

106. Kiwitt-Haschemie, K.; Renger, A.; Steinhart, H., A comparison between reductive-cleavage and standard methylation analysis for determining structural features of galactomannans. *Carbohydr. Polym.* **1996**, 30, (1), 31-35.

107. Russler, A.; Potthast A.; Sixta H.; P., K. In *New methylation analysis of viscose*, Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences: 13th European Carbohydrate Symposium, 21-26 August, Bratislava; Book of Abstracts, 2005; Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences: 2005; p 99.

108. Rußler, A.; Lange, T.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Berger-Nicoletti, E.; Sixta, H.; Kosma, P., A Novel Method for Analysis of Xanthate Group Distribution in Viscoses. *Macromol. Symp.* **2005**, 223, (1), 189-200.

109. Jay, A., The Methylation Reaction in Carbohydrate Analysis. J. Carbohydr. Chem. 1996, 15, (8), 897-923.

110. Lindberg, B., Methylation Analysis of Polysaccharides. In *Complex Carbohydrates*, Ginsburg, V., Ed. Academic Press: San Diego, 1972; Vol. 28 Part B, pp 178-195.

111. Bohrn, R.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Kosma, P.; Sixta, H. In *A novel approach towards the analysis of carboxyl groups in cellulosic substrates*, Japanese-European Workshop on Cellulose and Functional Polysaccharides, September 11-14, Wien, September 11-14, 2005, 2005; Department of Chemistry, BOKU: 2005; p 39.

112. Heinze, T.; Liebert, T., Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, (9), 1689-1762.

113. Heinze, U.; Schaller, J.; Heinze, T.; Horner, S.; Saake, B.; Puls, J., Characterisation of regioselectively functionalized 2,3-O-carboxymethyl cellulose by enzymatic and chemical methods. *Cellulose* **2000**, 7, 161-175.

114. Horner, S.; Puls, J.; Saake, B.; Klohr, E. A.; Thielking, H., Enzyme-aided characterisation of carboxymethylcellulose. *Carbohydr. Polym.* **1999**, 40, (1), 1-7.

115. Saake, B.; Horner, S.; Kruse, T.; Puls, J.; Liebert, T.; Heinze, T., Detailed investigation on the molecular structure of carboxymethyl cellulose with unusual substitution pattern by means of an enzyme-supported analysis. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, (15), 1996-2002.

116. Heinze, T.; Liebert, T. F.; Pfeiffer, K. S.; Hussain, M. A., Unconventional Cellulose Esters: Synthesis, Characterization and Structure-Property Relations. *Cellulose* **2003**, 10, (3), 283-296.

117. Lange, T.; Berger-Nicoletti, E.; Kosma, P.; Potthast, A.; Sixta, H., Untersuchungen zur Bestimmung der Substituentenverteilung bei Viskosen. *Lenzinger Ber.* **2003**, 82, 102-106.

118. Yan, J. X.; Kett, W. C.; Herbert, B. R.; Gooley, A. A.; Packer, N. H.; Williams, K. L., Identification and quantitation of cysteine in proteins separated by gel electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1998**, 813, (1), 187-200.
119. Gray, W. R., Disulfide structures of highly bridged peptides: A new strategy for analysis. *Protein Sci.* **1993**, **2**, (10), 1732-1748.

120. Mieyal, J. J.; Starke, D. W.; Gravina, S. A.; Hocevar, B. A., Thiotransferase in human red blood cells: kinetics and equilibrium. *Biochemistry* **1991**, 30, (36), 8883-8891.

121. Lange, T.; Berger-Nicoletti, E.; Rußler, A.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Kosma, P.; Sixta, H., An approach towards determination of substituent distributions in viscoses. in **Vorbereitung**.

122. Fischer, K.; Schmidt, I.; Hintze, H., Untersuchungen zur Substituentenverteilung in Cellulosexanthogenat. *Das Papier* **1994**, 12, 769-774.

123. Goldberg, W.; Fischer, K.; Wilke, M., Probleme bei der Verteilung von Polymerisationsgrad und Substitutionsgrad beim Viskoseprozeß. *Das Papier* **1991**, 12, 748-756.

124. Willard, J. J.; Pacsu, E., Location of Xanthate Groups in Viscose. J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, (16), 4350-4352.

125. Röhrling, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labeling. 2. Validation and applications. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, (5), 969-975.

126. Strlic, M.; Kolar, J., Size exclusion chromatography of cellulose in LiCl/N,N-dimethylacetamide. J. Biochem. Bioph. Methods 2003, 56, (1-3), 265-279.

127. Striegel, A., Theory and applications of DMAC/LiCl in the analysis of polysaccharides. *Carbohydr. Polym.* 1997, 34, (4), 267-274.

128. Röder, T.; Morgenstern, B.; Schelosky, N.; Glatter, O., Solutions of cellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods. *Polymer* **2001**, 42, (16), 6765-6773.

129. Röhrling, J. Oxidative Modifikation und Fluoreszenzmarkierung von cellulosischen Substraten, Dissertationsschrift. Technische Universität Wien, Wien, 2002.

130. Russo, P. Differential Index of Refraction, dn/dc. http://macro.lsu.edu/HowTo/dndc.doc

131. Gottwald, W.; Heinrich, K. H., UV/VIS-Spektroskopie für Anwender. Wiley-VCH Weinheim, 1998; p 243.

132. Thrattnigg, B., Size-exclusion Chromatography of Polymers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers, R. A., Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 2000; pp 8008–8034.

133. Rußler, A.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Saake, B.; Sixta, H.; Kosma, P., Determination of substituent distribution of viscoses by GPC. *Holzforschung* in Druck.

134. Tüting, W.; Wegemann, K.; Mischnick, P., Enzymatic degradation and electrospray tandem mass spectrometry as tools for determining the structure of cationic starches prepared by wet and dry methods. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, (3), 637-648.

135. Richardson, S.; Nilsson, G. S.; Bergquist, K.-E.; Gorton, L.; Mischnick, P., Characterisation of the substituent distribution in hydroxypropylated potato amylopectin starch. *Carbohydr. Res.* **2000**, 328, (3), 365-373.

136. Saake, B.; Puls, J.; Wagenknecht, W., Endoglucanase fragmentation of cellulose sulfates derived from different synthesis concepts. *Carbohydr. Polym.* **2002**, 48, (1), 7-14.

137. Altaner, C.; Puls, J.; Saake, B., Enzyme aided analysis of the substituent distribution along the chain of cellulose acetates regioselectively modified by the action of an Aspergillus niger acetylesterase. *Cellulose* **2003**, 10, 391-395.

138. Stefansson, M., Characterization of cellulose derivatives and their migration behavior in capillary electrophoresis. *Carbohydr. Res.* **1998**, 312, (1-2), 45-52.

139. Pearce, B. J.; Walker, G. J.; Slodki, M. E.; Schuerch, C., Enzymic and methylation analysis of dextrans and (1->3)-alpha-glucanns. *Carbohydr. Res.* **1990**, 203, (2), 229-246.

140. Tenkanen, M.; Hausalo, T.; Siika-aho, M.; Buchert, J.; Viikari, L. In Use of Enzymes in Combination with Anion Exchange Chromatography in the Analysis of Carbohydrate Composition of Kraft Pulps, 8th ISWPC, Helsinki, 1995; Helsinki, 1995.

141. Hostettler, F.; Borel, E.; Deuel, H., Über die Reduktion der 3,5-Dinitrosalicylsäure durch Zucker. *Helv. Chim. Acta* **1951**, 34, (6), 2131-2139.

142. Czechowska-Biskup, R.; Rokita, B.; Lotfy, S.; Ulanski, P.; Rosiak, J. M., Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound. *Carbohydr. Polym.* **2005**, 60, (2), 175-184.

143. Kulicke, W.-M.; Otto, M.; Baar, A., Improved NMR characterization of highmolecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation. *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, 194, (3), 751-765.

144. Schittenhelm, N.; Kulicke, W.-M., Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, (15), 1976-1984.

145. Mischnick, P., Structural Analysis of Polysaccharides and Polysaccharide Derivatives. *Macromol. Symp.* **1995**, 99, 3-13.

146. Mischnick, P., New Developements in the Analysis of the Substitution Pattern of Polysaccharide Derivatives. *Macromol. Symp.* **1997**, 120, 281-290.

147. Lindberg, B., Methylation Analysis of Polysaccharides. *Methods Enzymol.* **1972**, 28, 178-195.

148. Biermann (Hrsg.), C. J., *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*. CRC Press: Boca Raton, Fla., 1988; p 292.

149. Hall, D. M.; Horne, J. R., Preparation of cellulose triacetate and cellulose tricarbanilate by nondegradative methods. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, 17, (12), 3727-3732.

150. Tim Liebert, K. P. T. H., Carbamoylation Applied for Structure Determination of Cellulose Derivatives. *Macromol. Symp.* **2005**, 223, (1), 93-108.

151. Eby, R.; Schuerch, C., Preparation and condensation of -glucopyranose N-phenylcarbamates and N-methyl-N-phenylcarbamates. *Carbohydr. Res.* **1972**, 25, (1), 133-142.

152. Mormann, W.; Michel, U., Improved synthesis of cellulose carbamates without by-products. *Carbohydr. Polym.* **2002**, 50, (2), 201-208.

153. Wallis, A. F. A.; Wearne, R. H., Side Reactions of Phenylisocyanate during Amine-catalysed Carbanilation of Cellulose. *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, (11), 1217-1220.

154. Evans, R.; Wearne, R. H.; Wallis, A. F. A., Pyridine-catalyzed Depolymerization of Cellulose during Carbanilation with Phenylisocyanate in DMSO. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 821-827.

155. Fischer, M.; Fischer, K., Polymer-Analogous Preparation of Cellulose Tricarbanilates: Mechanisms of Degradation in Dimethylsulfoxide. *Macromol. Symp.* 2005, 223, 121-135.

156. Willard, J. J.; Pacsu, E., New Method of Removing Xanthate Groups from Carbohydrates. Chemical Structure of Methyl alpha-D-Glucopyranoside Monoxanthate. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, (16), 4347-4350.

157. Jorgensen, K. A.; Ghattas, A. B. A. G.; Lawesson, S. O., The >C=S --> >C=O transformation using the soft NO+-species. *Tetrahedron* **1982**, 38, (9), 1163-1168.

158. Cussans, N. J.; Ley, S. V.; Barton, D. H. R., Conversion of Thiocarbonyl Compounds into their Corresponding Oxoderivatives using Benzeneseleninic Anhydride. *J.Chem.Soc. Perkin I* **1980**, 1650-1653.

159. Hurd, R. N.; DeLaMater, G., The Preparation and Chemical Properties of Thionamides. *Chem. Rev.* 1961, 61, (1), 45-86.

160. Lange, T.; Kosma, P.; Sixta, H. In *Approach to the Determination of Substituent Distribution of Viscoses*, 4th International Symposium on "Materials from Renewable Resources", Erfurt, 11.-12. September 2003, 2003; TITK Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoffforschung: Erfurt, 2003.

161. Graeme, K. A.; Pollack Jr, C. V., Heavy Metal Toxicity, Part I: Arsenic and Mercury. J. Emerg. Med. 1998, 16, (1), 45-56.

162. Merrifield, J. D.; Davids, W. G.; MacRae, J. D.; Amirbahman, A., Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gel beads. *Water Res.* **2004**, 38, (13), 3132-3138.

163. Smuleac, V.; Butterfield, D. A.; Sikdar, S. K.; Varma, R. S.; Bhattacharyya, D., Polythiol-functionalized alumina membranes for mercury capture. *J. Membrane Sci.* 2005, 251, (1-2), 169-178.

164. Ravichandran, M., Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere* **2004**, 55, (3), 319-331.

165. Bait, S.; Van Dalen, E., The reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with cations : Part III. Nature and properties of the mercury complexes. *Anal. Chim. Acta* **1962**, 27, 422-428.

166. Gigg, R.; Warren, C. D., The Allyl Ether as a Protecting Group in Carbohydrate Chemistry. Part II. J. Chem. Soc., (C) **1968**, 1903-1911.

167. Guibé, F., Allylic Protecting Groups and Their Use in a Complex Environment Part I: Allylic Protection of Alcohols. *Tetrahedron; Tetrahedron Report Number 428* **1997,** 53, (40), 13509-13556.

168. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M., Allyl Ether. In *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3 ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, 1999; pp 67-74.

169. Gigg, R.; Warren, C. D., The allyl ether as a protecting group in carbohydrate chemistry. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 18, 1683-1684.

170. Kocienski, P. J., Protecting Groups. In Georg Thieme Verlag: 1994; pp 10-11, 61-68.

171. Diaz, R. R.; Melgarejo, C. R.; Lopez-Espinosa, M. T. P.; Cubero, I. I., A Novel, Mild, and Practical Regeneration of Alcohols from their Allylic Ethers by NBS/H2O. *J. Org. Chem.* **1994**, 59(25), 7928-7929.

172. Yadav, J. S.; Chandrasekhar, S.; Sumithra, G.; Kache, R., Selective and unprecedented oxidative deprotection of allyl ethers with DDQ. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, (36), 6603-6606.

173. Yun, M.; Shin, Y.; Yoon, S.; Chun, K. H.; Nam Shin, J. E., Syntheses of Mannosidic Disaccharides from Derivatives of Ethylthio alpha-D-Mannopyranoside. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, 19, (11), 1239-1244.

174. Yu, B.; Li, B.; Zhang, J.; Hui, Y., A novel cleavage of allyl protection. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, (27), 4871-4874.

175. Yu, B.; Zhang, J.; Lu, S.; Hui, Y., A Novel and Efficient Deprotection of the Allyl Group at the Anomeric Oxygen of Carbohydrates. *Synlett* **1998**, 1, 29-30.

176. Kamal, A.; Laxman, E.; Rao, N. V., A mild and rapid regeneration of alcohols from their allylic ethers by chlorotrimethylsilane/sodium iodide. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, (2), 371-372.

177. Haley, N. F.; Fichtner, M. W., Facile Syntheses of 1,3-Dithiol-2-ones and 1,3-Dithiole-2-thiones. J. Org. Chem. 1980, 45, 2959-2962.

178. Thomas, R. M.; Mohan, G. H.; Iyengar, D. S., A novel, mild and facile reductive cleavage of allyl ethers by NaBH4/I2 system. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, (26), 4721-4724.

179. Prehm, P., Methylation of carbohydrates by methyl trifluoromethanesulfonate in trimethyl phosphate. *Carbohydr. Res.* **1980**, 78, (2), 372-374.

180. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M., Protective Groups in Organic Synthesis. In 3. ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, 1999; p 779.

181. Renard, C. M. G. C.; Jarvis, M. C., Acetylation and methylation of homogalacturonans 1: optimisation of the reaction and characterisation of the products. *Carbohydr. Polym.* **1999**, 39, (3), 201-207.

182. Ciucanu, I.; Kerek, F., A simple and rapid method for the permethylation of carbohydrates. *Carbohydr. Res.* **1984**, 131, (2), 209--217.

183. Greene, A. E.; Le Drian, C.; Crabbe, P., An efficient total synthesis of (+/-)-brefeldin-A. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102(25), 7583-7584.

184. Takasu, M.; Naruse, Y.; Yamamoto, H., A convenient procedure for the regioselective monoprotection of 1,n-diols. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, (16), 1947-1950.

185. Burk, R. M.; Gac, T. S.; Roof, M. B., A mild procedure for etherification of alcohols with primary alkyl halides in the presence of silver triflate. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, (44), 8111-8112.

186. Kocienski, P. J., Protecting Groups. 3 ed.; Thieme: Stuttgart, 2004; p 679.

187. Arnarp, J.; Kenne, L.; Lindberg, B.; Lonngren, J., Methylation of carbohydrates with methyl trifluoromethanesulfonate. *Carbohydr.* Res. **1975**, 44, (1), C5-C7.

188. Pont, D. Dimethyl Sulfate. http://www.dupont.com/dms/

189. Reuvers, J. T. A.; De Groot, A., Total synthesis of  $(+/-)-3\beta$ -Hydroxynagilactone F. J. Org. Chem. **1986**, 51(24), 4594-4599.

190. Merz, A., Phasentransfer-katalysierte Alkylierung von Alkoholen mit Dimethylsulfat im wäßrigen System. *Angew. Chem.* **1973**, 85(19), 868-869.

191. Haworth, S.; Jones, D. M.; Roberts, J. G.; Sagar, B. F., Quantitative determination of mixtures of alkyl ethers of -glucose : Part II. Structural studies of partially methylated cotton cellulose. *Carbohydr. Res.* **1969**, 10, (1), 1-12.

192. Kashman, Y., New etherification method. J. Org. Chem. 1972, 37(6), 912-914.

193. Earle, M. J.; Fairhurst, R. A.; Giles, R. G.; Heaney, H., Detailed Procedures for the Preparation of Dimethoxycarbenium and Trimethyloxonium Tetrafluoroborate. *Synlett* **1991**, (10), 728-728.

194. Aoyama, T.; Shioiri, T., Trimethylsilyldiazomethane: a convenient reagent for the *O*-methylation of alcohols. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, (38), 5507-5508.

195. Ass, B. A. P.; Frollini, E.; Heinze, T., Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, (11), 1008-1013.

196. Liebert, T. F.; Heinze, T., Tailored cellulose esters: synthesis and structure determination. *Biomacromolecules* 2005, 6, (1), 333-340.

197. Ramos, L. A.; Frollini, E.; Heinze, T., Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. *Carbohydr. Polym.* **2005**, 60, (2), 259-267.

198. Skoog, D. A.; Leary, J. J., Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 1996.

199. Lindon (Hrsg.), J. C.; Trauter (Hrsg.), G. E.; Holmes (Hrsg.), J. L., *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press: London, 2000; Vol. 2.

200. Bechmann, W.; Schmidt, J., *Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden*. B. G. Teubner Verlag: Stuttgart, 2000; p 179.

201. Sweet, D. P.; Shapiro, R. H.; Albersheim, P., Quantitative analysis by various g.l.c. response-factor theories for partially methylated and partially ethylated alditol acetates. *Carbohydr.* Res. **1975**, 40, (2), 217--225.

202. Shibata, I.; Yoshida, T.; Kawakami, T.; Baba, A.; Matsuda, H., Syn/anti diastereoselectivity in the reduction of alpha-alkoxy ketones by tin hydride reagents. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, (14), 4049-4051.

203. Needs, P. W.; Selvendran, R. R., A critical assessment of a one-tube procedure for the linkage analysis of polysaccharides as partially methylated alditol acetates. *Carbohydr. Res.* **1994**, 254, 229-244.

204. Churms, S. C., Handbook of Chromatography. In *Carbohydrates*, Sherma J., Ed. CRC Press: 1991; Vol. II, p 386.

## LEBENSLAUF

Name	Axel Rußler
Geburtsdatum	11.07.1976
Geburtsort	Nürnberg

## Schulische Ausbildung

1983- 1986	Grundschule Sack, Fürth
1986-1987	Grundschule Seeackerstraße, Fürth
1987- 1996	staatliches Gymnasium Stein, bei Nürnberg
1996	Abschluss des Gymnasiums mit Abitur

## Universitäre Ausbildung

Studium der Holzwirtschaft Universität Hamburg
Schwerpunkt Holzchemie
Diplomarbeit am Ordinariat für Holzchemie
Thema: "Struktur und Eigenschaften von Xylanen aus Zellstoffen
unterschiedlicher Herstellungsverfahren"
Graduierung zum Diplom-Holzwirt (DiplHolzw.)

## Promotion

12/2002-04/2006	Doktorat als externer Doktorand der Universität Hamburg unter
	Prof. Dr. R Patt im Christian Doppler-Labor für Zellstoffreaktivität an
	der Universität für Bodenkultur Wien unter Leitung von
	Prof. Dr. P. Kosma