

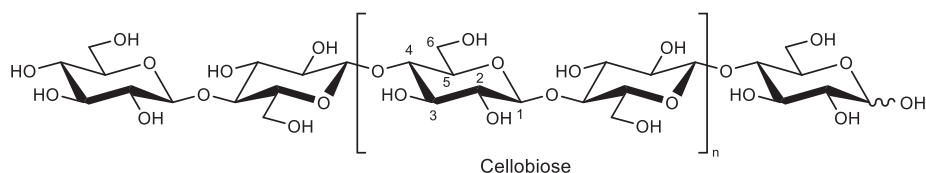
# 1 Einleitung

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

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

## 1.1 Cellulose

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

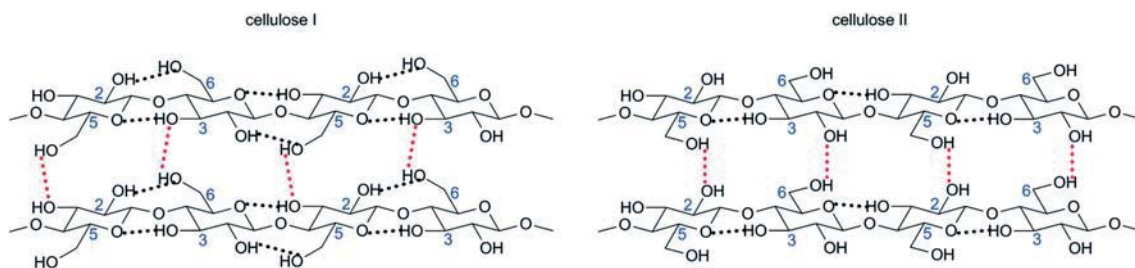


**Abbildung 1.1** Primäre Struktur eines Cellulosemoleküls

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



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



**Abbildung 1.2** Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose-I (links) und Cellulose-II (rechts)<sup>[3]</sup>

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

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



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

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

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



## 1.2 Celluloseether

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

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

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

-cellulose	Substituent <sup>a</sup>	Produktion [t/Jahr] <sup>[11]</sup>	Verwendung
<b>CMC</b> Carboxymethyl-	-CH <sub>2</sub> COOH/Na	230.000	Waschmittel, Textilien, Lebensmittel, Papier
<b>MC</b> Methyl-	-CH <sub>3</sub>	120.000 (zusammen mit HPMC)	Baustoffe, Pharmaprodukte, Kosmetik
<b>HEMC/HPMC</b> Hydroxyethylmethyl- Hydroxypropylmethyl-	-CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H, -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> (HEMC) -CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>n</sub> H, -(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> (HPMC)	120.000 (zusammen mit MC)	Baustoffe, Pharmaprodukte, Kosmetik
<b>HEC</b> Hydroxyethyl-	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H,	60.000	Dispersionsfarben, Kosmetik
<b>HPC</b> Hydroxypropyl-	-(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>n</sub> H	< 10.000	Pharmaprodukte, Kosmetik

<sup>a</sup> n = 0–∞ (meist 0–3)

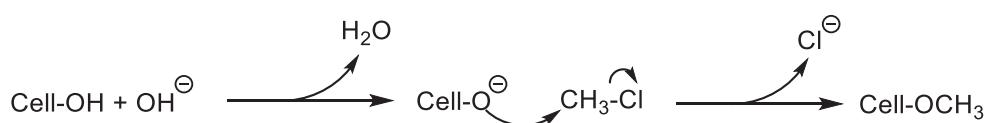
Um eine gleichmäßige Substitution zu erhalten, wird der gemahlene Zellstoff vor der Reaktion in konzentrierter NaOH-Lösung (30–70 Gew.-%) gequollen und die Hydroxygruppen dabei deprotoniert. Die kristallinen Bereiche werden aufgebrochen und alle vorhandenen OH-Gruppen sind (im Idealfall) gleichermaßen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



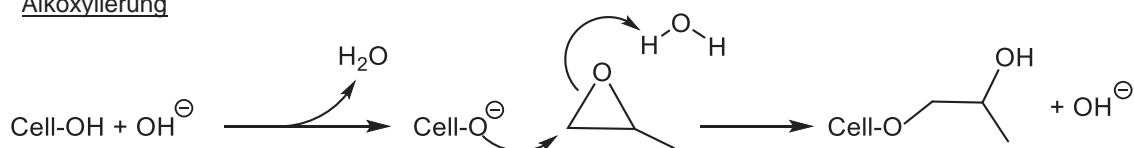
Reaktionsführung mit gequollener/mercerisierter Cellulose wird für die industrielle Herstellung verwendet. Homogene Reaktionen mit gelöster Cellulose werden aus Kostengründen und umwelttechnischen Gesichtspunkten nur im Labormaßstab durchgeführt.

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

#### Williamsonsche Ethersynthese



#### Alkoxylierung



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

### *Methylcellulose*

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

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



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

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

### *Hydroxyalkylmethylcellulose*

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

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



HPMCs werden in hoch gereinigter Form als Verdickungsmittel in der Lebensmittelindustrie (E 464) und auch im Pharmabereich als Tablettiermittel für Produkte mit zeitverzögerter Wirkstofffreisetzung (*controlled drug release*) eingesetzt. Auch in Kosmetikprodukten und in der Baustoffindustrie werden HPMC wegen ihrer verdickenden Eigenschaften verwendet. HPMC zeigen ebenfalls das Phänomen der thermo-reversiblen Gelierung, durch die HP-Gruppen werden die Gele allerdings weicher als bei reiner MC.

Die Viskosität sowie das Lösungs- und Phasenverhalten von Celluloseethern (bei gleicher Konzentration) hängen von der Kettenlänge der Moleküle ab und werden stark durch das Substitutionsmuster beeinflusst.<sup>[17]</sup> Daher ist die Analyse der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von großem Interesse.

## 1.3 Analytik von Celluloseethern

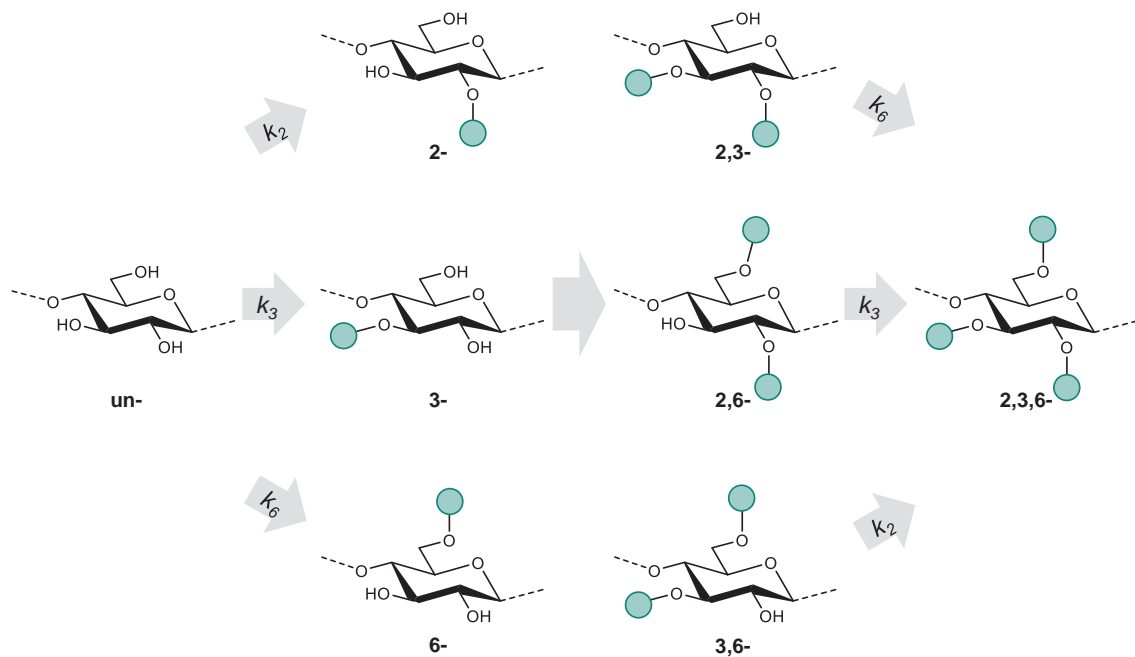
Die Analytik von Celluloseethern ist sehr komplex, da die Derivate verschiedene strukturelle Ebenen aufweisen.<sup>[18]</sup> Je nach Herkunft des Zellstoffs und dem prozessbedingten Abbaugrad (durch die Derivatisierung) variieren die mittlere molare Masse und die Molmassenverteilung. Diese Parameter können über Größenausschlusschromatographie erfasst werden.<sup>[19]</sup> Die durchschnittliche Substituentenverteilung in den Anhydroglucosebausteinen kann z. B. nach Totalabbau und chromatographischer Analyse (HPLC, GC, HPAEC, CE) bestimmt werden (**1.3.1**). Diese Analyse gibt Aufschluss über die Anzahl und Position der Substituenten in der AGU. Aber auch die Verteilungen der Substituenten entlang der Polymerkette (**1.3.2**) und über die Polymerketten (**1.3.3**) sind relevant für die Eigenschaften. Die Möglichkeiten zur Analytik dieser Strukturmerkmale werden in den folgenden Kapiteln näher betrachtet.

### 1.3.1 Substituentenverteilung auf Monomerebene

Die Substitution der drei freien OH-Gruppen in der Cellulose läuft nicht einheitlich ab. Es gibt Reaktivitätsunterschiede zwischen den Positionen 2, 3 und 6 und es können Nachbargruppeneffekte (z. B. die Reaktivitätserhöhung von O-3 durch eine Substitution am O-2) auftreten. Der resultierende Celluloseether kann gewissermaßen als Copolymer aus bis zu acht Monomerbausteinen (**Abbildung 1.3**) verstanden werden, obwohl keine Polymerisationsreaktion, sondern eine polymeranaloge Umsetzung zugrunde liegt. Bei technisch hergestellten Celluloseethern mit mittlerem DS kommen in der Regel alle acht möglichen Substitutionsmuster in variablen Anteilen vor.



Substitution an den Enden der Cellulosemoleküle in den Positionen 1 und 4 kann aufgrund der großen Kettenlänge vernachlässigt werden.



**Abbildung 1.3** Substitutionsmuster der Glucosebausteine in 1,4-Glucanen als Resultat einer konsekutiven Substitutionsreaktion.

Die Alkylierung mit Halogenalkanen (z. B. MeCl) in basischem Medium folgt dem Reaktionsmechanismus einer nucleophilen Substitution ( $S_N2$ ) und ist kinetisch kontrolliert (vgl. **Schema 1.1**). Sie wird durch die Faktoren Basenmenge und -stärke, Alkylierungsreagenz, Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeit beeinflusst. Zudem sind die Reaktivitäten der drei OH-Gruppen unterschiedlich. Bei vollständiger Deprotonierung des Ausgangsmaterials ist eine Alkylierung an der primären OH-Gruppe in der Regel sterisch begünstigt. Bei geringerer Basenkonzentration beeinflusst die unterschiedliche Acidität der drei OH-Gruppen die Konzentration der entsprechenden Alkoholate. Durch die Nachbarschaft zur elektronenziehenden glykosidischen Bindung ist die Säurestärke der Position 2 am höchsten. Allerdings sind die relativen Reaktivitäten auch von den konkreten Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Art und Menge der Base, Alkylierungsreagenz, Temperatur, Reaktionszeit) abhängig, sodass man keine generelle Aussage treffen kann.

In gemischten Celluloseethern wie HAMCs gibt es deutlich mehr als acht mögliche Substitutionsmuster. Es existieren mindestens vier Möglichkeiten für jede OH-Gruppe: -OH, -OMe, -OHA oder -OHAMe. Bei drei OH-Gruppen erhält man also 64 ( $=4^3$ ) mögliche Substitutionsmuster pro AGU, sofern Tandemreaktionen und der racemische Charakter der HP-Gruppen unberücksichtigt bleiben.





Die Charakterisierung der Substituentenverteilung auf Monomerebene erfolgt über verschiedene Kenngrößen. Der durchschnittliche Substitutionsgrad wird aus den erhaltenen Daten über die Gleichung 1 berechnet. Die  $c_i$ -Werte geben den Anteil in Position  $i$  substituierten Bausteine ( $s_i$ ) an (in Mol-%, Gleichungen 2–5). Die partiellen DS-Werte in der Position  $i$  werden mit  $x_i$  bezeichnet (Gleichungen 6–8).

$$DS = \frac{n(\text{substituierte OH})}{AGU} = 3 \cdot c_3 + 2 \cdot c_2 + c_1 \quad (1)$$

$$c_0 = s_0 \quad (2)$$

$$c_1 = s_2 + s_3 + s_6 \quad (3)$$

$$c_2 = s_{23} + s_{26} + s_{36} \quad (4)$$

$$c_3 = s_{236} \quad (5)$$

$$x_2 = (s_2 + s_{23} + s_{26} + s_{236}) / 100 \quad (6)$$

$$x_3 = (s_3 + s_{23} + s_{36} + s_{236}) / 100 \quad (7)$$

$$x_6 = (s_6 + s_{26} + s_{36} + s_{236}) / 100 \quad (8)$$

Für alkoxylierte Celluloseether wird außerdem der molare Substitutionsgrad (MS) für die Hydroxyalkylsubstituenten bestimmt. Dieser wird nach Gleichung 9 berechnet und bei gemischten Ethern als  $MS_{HP}$  (bei HPMC) bzw.  $MS_{HE}$  (bei HEMC) angegeben.

$$MS_{HA} = \frac{n(\text{Hydroxyalkyleinheiten})}{AGU} \quad (9)$$

Für die Bestimmung der Kenngrößen gibt es zahlreiche Methoden, wobei entweder der DS und/oder MS direkt bestimmt werden (Summenparameter) oder die einzelnen Bausteine nach einem Totalabbau quantifiziert werden.

#### *Methoden zur Bestimmung von Summenparametern*

Eine alte und heute noch teilweise genutzte Methode zur Bestimmung des DS bzw.  $MS_{HA}$  ist die Zeisel-Methode.<sup>[20-22]</sup> Dafür wird eine Etherspaltung mit Iodwasserstoffsäure durchgeführt und die Spaltprodukte gaschromatographisch quantifiziert. Unter



Berücksichtigung der Probeneinwaage kann der Substitutionsgrad in Summe erfasst werden.

Durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) der  $^1\text{H}$ -<sup>[23]</sup> und  $^{13}\text{C}$ -Kerne<sup>[24]</sup> in Polysaccharidderivaten können für viele Derivate partielle DS-Werte bestimmt werden. Diese Methode ist besonders für säurelabile Derivate (z. B. Ester) geeignet, da sie keinen Abbau des Polymers erfordert. Durch den polymeren Charakter der Proben kommt es allerdings zu breiten Signalen mit schwacher Auflösung. Diese Effekte können durch einen partiellen Abbau und/oder Peracetylierung des Derivats z. B. mit Propionsäureanhydrid<sup>[25]</sup> vermindert werden.

Auch die Elementaranalyse kann für die Bestimmung des mittleren DS eingesetzt werden.<sup>[26]</sup> Derivate mit Heteroatomen (Stickstoff, Schwefel, Phosphor) im Substituenten sind in besonderem Maße geeignet. Es ist bei dieser Art der Analyse allerdings besonders darauf zu achten, dass keine Verunreinigungen oder Reagenzienrückstände die Elementaranalyse verfälschen.

#### *Trennung nach vollständiger Depolymerisation*

Für eine detailliertere Analytik werden die einzelnen Bausteine der Polysaccharide nach vollständiger Depolymerisation zu Glucosederivaten quantitativ erfasst. Diese erfolgt meist säurehydrolytisch mit Trifluoressigsäure (TFA), Salzsäure oder Schwefelsäure.<sup>[27]</sup> Bei Verwendung von methanolischer Salzsäure werden Methylglycoside erhalten. Für säurelabile Polysaccharide oder säurelabile Substituenten, kann auch ein reduktiver Abbau mit einer Lewis-Säure (z. B. Bortrifluoriddiethyletherat in Kombination mit Trimethylsilylmethansulfonat (TMS-Mesylat)) und einem Reduktionsmittel (Triethylsilan) unter Ausschluss von Wasser erfolgen.<sup>[28]</sup> Dafür müssen jedoch zunächst alle freien OH-Gruppen geschützt werden.

Dem Abbau schließt sich meist eine chromatographische Trennung an, z. B. Hochleistungsanionenaustauschchromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion (HPAEC-PAD). Diese Methode bedarf keiner Derivatisierung der Monomere, sie können direkt bei hohem pH-Wert chromatographiert und elektrochemisch detektiert werden.<sup>[29]</sup> Allerdings werden für eine Quantifizierung Standardsubstanzen benötigt, da der Response stark von der chemischen Struktur der Analyten abhängt.<sup>[30]</sup>

Aufgrund der hohen Trennleistung wird für die Monomeranalytik sehr häufig die Gaschromatographie (GC) eingesetzt. Die Monosaccharide müssen dafür zunächst derivatisiert werden, damit sie sich ohne thermische Zersetzung in die Gasphase überführen lassen. Dies kann durch Veresterung (Acetylierung, Trifluoracetylierung)



oder Veretherung (Silylierung) der freien OH-Gruppen erreicht werden. Bei diesem Vorgehen erhält man im Chromatogramm zwei Peaks ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomer) für jedes Substitutionsmuster. Bei manchen Kohlenhydraten treten neben der Pyranose auch die Furanose-Form auf. Durch Reduktion der Glucopyranosederivate zu Sorbitderivaten nach der Hydrolyse vereinfacht sich das Chromatogramm erheblich. Die wohl am häufigsten verwendete Probenpräparation für die Monomernanalytik ist die Alditolacetatmethode (AAM).<sup>[31]</sup> Dabei wird die Reduktion zur Isotopenmarkierung mit Natriumbor-deuterid durchgeführt, um in anschließenden GC-MS-Experimenten die Position der vormaligen Carbonylgruppe (C-1) in sonst isobaren Fragmenten erkennen zu können. Für gemischte Ether, wie HEMC und HPMC, ist es sinnvoll die Monomerzusammensetzung nicht nur für die nativen Proben, sondern auch nach Permethylierung durchzuführen. Durch die Alkylierung der OH-Gruppen werden zum einen mögliche Nebenreaktionen im sauren Milieu verhindert und zum anderen kann das Hydroxyalkyl-Muster mit größerer Empfindlichkeit erfasst werden.

#### *ECR-Konzept*

Bei der Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID), der in der Gaschromatographie aufgrund seiner vielseitigen Einsetzbarkeit und der geringen Kosten häufig verwendet wird, ist darauf zu achten, dass die Peakflächen eines Chromatogramms nicht direkt das Verhältnis der Analyten widerspiegeln. Die Signalintensität dieses Detektors ist stark von der chemischen Struktur der Analyten abhängig. Er spricht auf den Kohlenstoffgehalt der Proben an, wobei der erzeugte Stromfluss prinzipiell proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist. Bei Alkanen ist dies erfüllt, doch durch verschiedene Bindungspartner an den C-Atomen wird eine gewisse Schwächung des Signals verursacht. Um die dadurch entstehenden Unterschiede im Response ausgleichen zu können, wurde von Sweet *et al.*<sup>[32]</sup> für partiell alkylierte Alditolacetate das *Effective Carbon Response-Konzept* (ECR) angewandt, bei dem für die Strukturelemente im Molekül verschiedene Inkremente summiert werden. Aus diesen errechnet sich ein Faktor, mit dem die korrespondierende Peakfläche korrigiert werden kann.

Werden die Monomerbausteine nach der Hydrolyse mit einem UV-aktiven oder fluoreszierenden Label versehen, z. B. durch reduktive Aminierung, können sie auch durch photometrische Detektion erfasst werden und sind für die gängigen Analysemethoden Kapillarelektrophorese (CE) oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV- oder Fluoreszenzdetektor zugänglich. Hierbei ist das Detektorsignal direkt proportional zur Konzentration der Analyten, da jedes Molekül genau ein Label trägt. Detektion über einen Brechungsindexdetektor (RI) ist ebenfalls möglich, benötigt



jedoch eine Kalibration mit Standardsubstanzen für die gewünschten Analyten, die in der Regel nicht verfügbar sind.

Die Monomierzusammensetzung kann auch über Tandem-Massenspektrometrie ermittelt werden. In einer von Adden und Mischnick publizierten Methode<sup>[33]</sup> wurden die Substitutionsmuster in Oligomeren von Methylcellulose und Methylamylose nach Perdeuteromethylierung und partiellem Abbau durch Fragmentierung mit ESI-CID (*Electrospray Ionization-Collision Induced Dissociation*) bestimmt. Die Verhältnisse der isotopenmarkierten O-Me Fragment-Ionen geben Aufschluss über die molaren Anteile der acht Monomere.

#### *Datenauswertung und Vergleich mit statistischen Modellen*

Die Ergebnisse der Monomeranalytik können mit statistischen Modellen nach Spurlin und Reuben verglichen werden. Dabei geht es um die Kinetik der Substitutionsreaktionen und die relativen Reaktivitäten der Positionen am C-2, C-3 und C-6. Im Jahr 1939 veröffentlichte Spurlin<sup>[34]</sup> seine Berechnungen bezüglich der Anordnung von Substituenten in den Monomeren von Cellulosederivaten. Er machte dafür folgende idealisierte Annahmen:

- (i) Alle AGUs sind gleichermaßen für Reaktionen zugänglich
- (ii) Die Kettenlänge ist ausreichend hoch, dass Endgruppen vernachlässigt werden können
- (iii) Die Substitution verläuft pseudo-erster Ordnung
- (iv) Die Reaktivitäten der drei OH-Gruppen sind unabhängig von Substitutionen an benachbarten Positionen und dem Gesamtsubstitutionsgrad des Materials, also dem Fortschreiten der Reaktion ( $k_2:k_3:k_6=\text{konstant}$ )

Dieses Modell wurde später durch Untersuchungen von Reuben erweitert.<sup>[35,36]</sup> Er berücksichtigte die Erhöhung der Reaktivität in Position C-3 durch eine Alkylierung in Position C-2. Ein inverser Effekt wurde nicht beobachtet.

Für den Vergleich von experimentellen Daten mit den beiden Modellen wird für eine Kombination von partiellen DS-Werten jeweils die statistische Verteilung der Substituenten auf verschiedene Muster berechnet. Die entsprechenden Formeln können der oben genannten Literatur entnommen werden. Für einen direkten Vergleich mehrerer Proben kann es sinnvoll sein, außerdem den sogenannten Heterogenitätsparameter ( $H_1$ ) zu berechnen. Er ist ein Maß für die mittlere Abweichung der experimentellen und berechneten Daten und berechnet sich nach Gleichung 10.



$$H_1 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (s_i(\text{exp.}) - s_i(\text{calc.}))^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (\Delta s_i)^2} \quad (10)$$

mit  $s_i$  = Anteil in Position  $i$  substituierten Bausteine und  $n$  = Anzahl der Datenpunkte

Die Übereinstimmungen der experimentell bestimmten Daten mit einem der Modelle bestätigt die Anwendbarkeit der dort gemachten Annahmen für den Verlauf der Reaktion. Allerdings ist zu beachten, dass weitere Effekte eine Rolle bei der Reaktionskinetik spielen können und dass verschiedene Analysemethoden ggf. unterschiedlich störanfällig sind.<sup>[28,37]</sup>

### 1.3.2 Substituentenverteilung auf Oligomerebene

Informationen über die Substituentenverteilung im Polymer sind aufgrund der hohen Molekülgröße und Komplexität des Materials nicht direkt zugänglich. Um dennoch Informationen über die Struktur zu erhalten, werden die Oligomere nach partiellem Abbau analysiert. Der Abbau erfolgt unter milderer Bedingungen oder kürzeren Reaktionszeiten als für die oben beschriebene vollständige Depolymerisation. Er kann entweder statistisch erfolgen oder auf gezielte Weise an bestimmten Positionen. Es werden Oligomere in variablen Mengenanteilen erhalten und anschließend analysiert.

#### *Statistischer Ansatz*

Bei dem statistischen Ansatz ist es wichtig eine zufällige Spaltung des Polymers zu erreichen.<sup>[38]</sup> D. h. die Position in der Polymerkette, an der eine Spaltung stattfindet, darf nicht von dem Substitutionsmuster der angrenzenden AGUs abhängen. Zudem sollte die Spaltungsrate unabhängig von der Größe des Oligomers sein, um schließlich eine statistische Oligomerverteilung zu erhalten.<sup>[39]</sup> Die Verteilung der Substituenten in den Oligomerfraktionen wird massenspektrometrisch untersucht. Dabei werden die Molfraktionen der Oligomere mit einer bestimmten Anzahl an Substituenten ermittelt.

Für die Bewertung der experimentell ermittelten Substituentenverteilungen dient die für die Kombination der Molfraktionen  $c_i$  berechnete statistische Verteilung. Anhand einer Binomialverteilung auf Grundlage der Molfraktionen  $c_0, c_1, c_2, c_3$  (aus den Monomerdaten) kann ermittelt werden, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Oligomersequenzen ist. Dafür wird der Anteil (in Mol-%) jeder Kombination der Monomerbausteine nach Gleichung 11 berechnet. Dort stehen  $n_U$ ,  $n_M$ ,  $n_D$  und  $n_T$  für die Anzahl der un-, mono-, di- und tri-substituierten Bausteine in der betrachteten Oligomersequenz. Für die Berechnung einer Dimersequenz aus einem



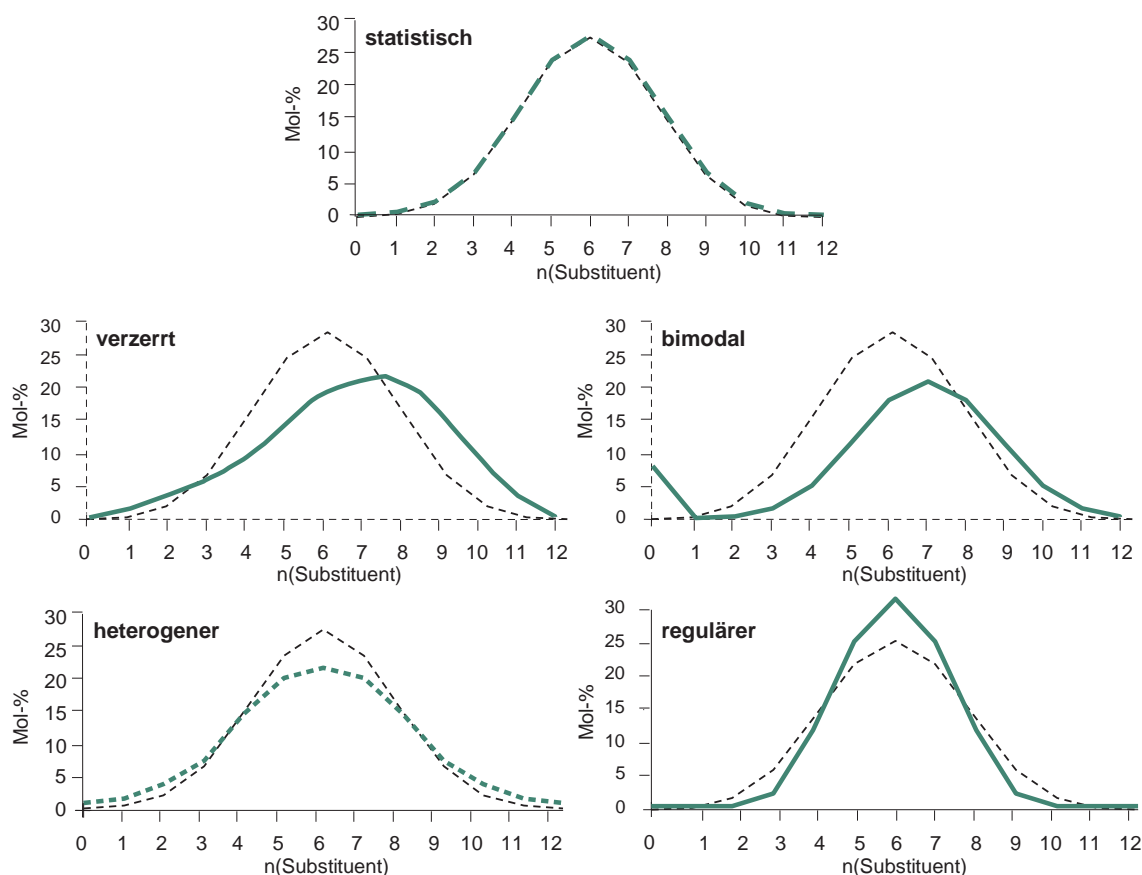
mono- und einem di-substituierten Baustein wären also  $n_M$  und  $n_D$  gleich 1 und  $n_U$  und  $n_T$  gleich 0. Der Term  $A$  beschreibt die Anzahl an möglichen Anordnungen dieser Bausteine im Oligomer. Für das genannte Beispiel ist also  $A=2$ , weil es zwei Möglichkeiten der Anordnung (DM und MD) gibt.

$$\text{Anteil Oligomermuster [Mol-\%]} = c_0^{n_U} \cdot c_1^{n_M} \cdot c_2^{n_D} \cdot c_3^{n_T} \cdot 100 \cdot A \quad (11)$$

- $c_i$  Stoffmengenanteil des Bausteins  $c_i$   
 $n_i$  Häufigkeit des Bausteins  $i$  im zu berechnenden Oligomermuster (z. B.  $n_M=1$  und  $n_D=1$  für ein Dimer aus einem mono- und einem di-substituierten Bausteinen)  
 $A$  Möglichkeiten der Anordnung,  $A=DP!/(n_U! \cdot n_M! \cdot n_D! \cdot n_T!)$

Für eine vollständige Berechnung der statistischen Verteilung muss die Gleichung 11 auf alle möglichen Kombinationen der Monomere für die entsprechende Oligomerfraktion angewendet werden. Dies entspricht für ein Dimer (DP2) mit einer Substituentensorte, also vier möglichen Bausteinen (U, M, D, T), 10 Kombinationsmöglichkeiten (ohne Berücksichtigung der Position im Molekül). Für ein Decamer aus vier Bausteinen gibt es 286 verschiedene Kombinationen. Die so berechneten Daten enthalten auch Kombinationen gleicher Substituentenanzahl (z. B. UD und MM). Diese werden entsprechend zusammengefasst und in einem Kurvendiagramm aufgetragen (**Abbildung 1.4**). Somit ergeben sich schließlich für ein Dimer 7 und für ein Decamer 31 Muster, die anhand ihrer Masse (bzw. Anzahl der Substituenten) unterschieden werden können.

Die einzelnen Moleküle einer Oligomerfraktion stammen teils von gleichen, ganz überwiegend aber von vielen verschiedenen Polymerketten. Die experimentell bestimmte Verteilungskurve kann also als Mittelwert/Überlagerung von sehr vielen Polymermolekülen verstanden werden. Daher können nur bedingt Aussagen über Nachbarschaften in einzelnen Ketten bzw. Oligomeren gemacht werden, sondern nur Abweichungen von der Statistik beobachtet werden. D. h. Heterogenitäten erster (über die Ketten) und zweiter Ordnung (entlang der Ketten) können mithilfe der Oligomeranalytik nicht differenziert werden.



**Abbildung 1.4** Schematische Darstellung der Substituentenverteilungen in einem Tetramer ( $DS=1,5$ ). Die Kurve für eine statistische Verteilung (gestrichelte schwarze Linie) im Vergleich zu hypothetischen experimentell bestimmten Verteilungen (durchgezogene blaue Linie) für statistische und von der Statistik abweichende Fälle (verzerrt, bimodal, heterogener und regulärer).

Abweichungen von einer statistischen Verteilung der Monomerbausteine werden z. B. bei Celluloseethern gefunden, die noch erhebliche kristalline underivatisierte Strukturen enthalten, weil der verwendete Zellstoff bei der Mercerisierung und Veretherung nicht vollständig und homogen aktiviert wurde.<sup>[40]</sup> Dies führt zu einer bimodalen Verteilung (**Abbildung 1.4**). Wird ein sterisch anspruchsvoller oder geladener Substituent eingebracht, kann dies durch gegenseitige Abstoßung zu einer regelmäßigeren Substituentenverteilung (im Vergleich zur statistischen) führen. Durch eine ungleichmäßige Substitution der Celluloseketten in heterogenen Alkylierungsreaktionen und einem dadurch möglichen DS-Gradienten im Material, kann die experimentell bestimmte Verteilung auch als Überlagerung vieler statistischer Verteilungen gesehen werden (vgl. **Abbildung 1.4**, verzerrte Verteilung). So gibt es Polymerketten, die einen niedrigen DS mit statistischer Substituentenverteilung aufweisen und andere Fraktionen mit höherem Substitutionsgrad.<sup>[40]</sup>

Es ist bekannt, dass eine direkte partielle Hydrolyse oder Methanolyse von Polysaccharidderivaten nicht ohne weiteres statistisch verläuft und die Substituenten einen