

Polymerwissenschaften

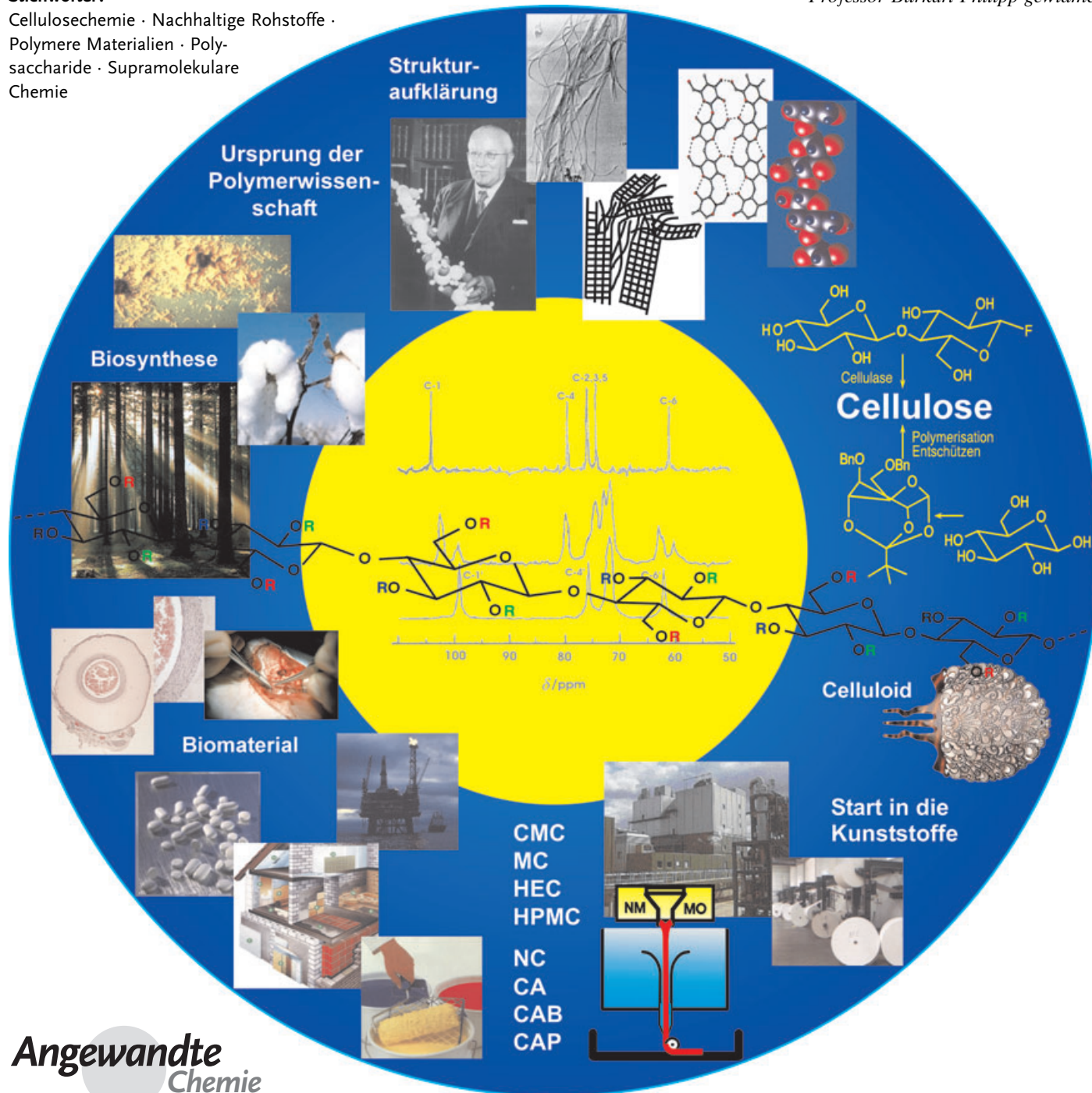
Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff

Dieter Klemm,* Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink* und Andreas Bohn

Stichwörter:

Cellulosechemie · Nachhaltige Rohstoffe · Polymere Materialien · Polysaccharide · Supramolekulare Chemie

Professor Burkart Philipp gewidmet



Angewandte
Chemie

Als wichtigster Gerüstbildner der Pflanzenwelt ist das Polysaccharid Cellulose ein nahezu unerschöpflicher polymerer Rohstoff mit einem faszinierenden Struktur- und Eigenschaftspotenzial. Durch reguläre Verknüpfung von D-Glucose-Bausteinen gebildet, zeichnet sich das hochfunktionalisierte lineare und kettensteife Homopolymer Cellulose durch Hydrophilie, Chiralität, Bioabbaubarkeit, breite chemische Modifizierbarkeit und den Aufbau vielfältiger teilkristalliner Faser-morphologien aus. Mit Blick auf die weltweit stark expandierende interdisziplinäre Celluloseforschung und Produktentwicklung der letzten Dekade verknüpft dieser Aufsatz den aktuellen Wissensstand zu Struktur und Chemie der Cellulose mit der Entwicklung innovativer Celluloseester und -ether für Beschichtungen, Filme, Membranen, Baustoffe, Bohrtechnologien, Pharmaka und Nahrungsmittel. Mit umweltfreundlichen Cellulosefaser-Technologien, Bakteriencellulose-Biomaterialien und In-vitro-Synthesen der Cellulose sind Wege ins Neuland einbezogen, ebenso Aussagen zu den weiteren Zielen, Strategien und Perspektiven der Celluloseforschung und -applikation.

1. Einleitung

Im Jahre 1838 beschrieb der französische Chemiker Anselme Payen erstmals einen resistenten faserigen Feststoff, der bei der Behandlung unterschiedlicher Pflanzengewebe mit Säuren und Ammoniak sowie nachfolgender Extraktion mit Wasser, Alkohol und Ether zurückbleibt.^[1] Er ermittelte elementaranalytisch die Molekülformel $C_6H_{10}O_5$ und erkannte die Isomerie zur Stärke. Der Name „Cellulose“ für diesen Pflanzeninhaltsstoff findet sich erstmals 1839 in einem Bericht der französischen Akademie über die Arbeiten Payens.^[2]

Bereits Tausende von Jahren vor der Entdeckung des „Zuckers der pflanzlichen Zellwand“ wurde Cellulose in Form von Holz, Baumwolle und anderen Pflanzenfasern zur Energiegewinnung, als Baumaterial und zur Herstellung von Kleidung genutzt. Seit den ägyptischen Papyri prägten cellulosische Materialien auch einen beträchtlichen Teil der menschlichen Kultur.

Als chemischer Rohstoff findet Cellulose seit etwa 150 Jahren Verwendung. Die Herstellung von Cellulosenitrat durch Umsetzung mit Salpetersäure^[3] und die sich daraus entwickelnde technische Synthese des ersten thermoplastischen Polymermaterials Celluloid (Weichmacher Campher) durch die Hyatt Manufacturing Company 1870 machte deutlich, dass durch chemische Veränderung des Biopolymers Cellulose neue Werkstoffe im industriellen Maßstab hergestellt werden können.^[4] Mit dieser Erkenntnis wurden auf dem Gebiet cellulosischer Fasern für Textilien und technische Erzeugnisse neben nativen auch zunehmend Chemiefasern (man-made fibers) auf der Basis von Holzzellstoffen verwendet. Hier ist das erste Beispiel die Herstellung von Regenerat-Cellulosefilamenten durch Verspinnen einer Lösung von Cellulose im Gemisch von Kupfer(II)-hydroxid und wässrigem Ammoniak, in der als lösungsaktiver Komplex Tetrammin-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3423
2. Struktur und Eigenschaften der Cellulose im Festkörper und in Lösung	3426
3. Cellulosechemie: neue Synthesen, Produkte und supramolekulare Architekturen	3430
4. Innovative kommerzielle Ester und Ether der Cellulose	3440
5. Regenerierte Cellulose: umweltfreundliche Technologien auf dem Vormarsch	3442
6. Bakteriencellulose als Modellschubstanz und Hochleistungsmaterial	3447
7. In-vitro-Synthesen: Wege ins Neuland	3451
8. Zusammenfassung und Ausblick	3453

kupfer(II)-hydroxid (Cuprammoniumhydroxid) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ entsteht,^[5] gefolgt vom bis heute wichtigsten großtechnischen Prozess der Faserproduktion, dem Viskoseverfahren.^[6] Dabei wird Cellulose in Cellulosexanthogenat (siehe Schema 16 und Abbildung 18) umgewandelt und dessen Lösung in Natronlauge (Viskose) versponnen.

Aus heutiger Sicht ist Cellulose mit einem Anteil von etwa 1,5 Billionen Tonnen an der jährlichen Bildung von Biomasse das häufigste organische Polymer und eine nahezu unerschöpfliche Rohstoffquelle für den steigenden Bedarf an umweltgerechten und biokompatiblen Materialien.^[7] Dabei sind aus Holz gewonnene Zellstoffe nach wie vor die wichtigste Rohstoffquelle für die technische Verarbeitung der Cellulose, wobei die Hauptmenge bisher noch zur Herstellung von Papier und Pappe verwendet wird. Etwa 2 % (ca. 3,2 Mio t im Jahr 2003) dienen der Gewinnung von Cellulosefaserergänzungsfasern und -folien sowie der Synthese einer Viel-

[*] Prof. Dr. D. Klemm, Dr. B. Heublein
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948202
E-mail: Dieter.Klemm@uni-jena.de
Dr. habil. H.-P. Fink, Dr. A. Bohn
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung
14476 Potsdam-Golm (Deutschland)
Fax: (+49) 331-568-3815
E-mail: fink@iap.fhg.de

zahl von Estern und Ethern der Cellulose. Diese im industriellen Maßstab produzierten Cellulosederivate (siehe Schema 16 und 17 in Abschnitt 4) werden für Beschichtungen, Lamine, optische Filme und Sorptionsmedien sowie für eigenschaftsbestimmende Additive in Baustoffen, Pharmaka, Nahrungsmitteln und Kosmetika verwendet. Auf dem Fasergebiet hat als umweltfreundliche Alternative zum Viskoseverfahren der Lyocell-Prozess den industriellen Durchbruch erreicht, bei dem Cellulose aus einer Lösung in *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid(NMMO)-Monohydrat versponnen wird (Abschnitt 5). Zahlreiche neuere Anwendungen der Cellulose nutzen vor allem ihre Biokompatibilität und Chiralität, z. B. zur Immobilisierung von Proteinen,^[8] Antikörpern^[9] und Heparin,^[10] zur Trennung enantiomerer Moleküle^[11] sowie zum Aufbau von Cellulosekompositen mit synthetischen Polymeren und Biopolymeren.^[12]

Die Faszination des Biopolymers Cellulose resultiert aus der im folgenden Abschnitt ausführlich beschriebenen besonderen Struktur. Die Verschmelzung von Kohlenhydrat- und Polymerchemie in einem regulär aus Traubenzucker gebildeten Makromolekül bringt überraschende Spezifika und eine beeindruckende Vielfalt von Architekturen, Reaktionsweisen und Funktionen hervor. Im Unterschied zu niedermolekularen Kohlenhydraten werden Reaktionen und Eigenschaften der Cellulose durch intermolekulare Wechselwirkungen bis hin zu Vernetzungsreaktionen, Kettenlänge und Kettenlängenverteilung sowie durch die Ver-

teilung der funktionellen Gruppen innerhalb der Wiederholungseinheit und entlang der Polymerketten bestimmt. Anders als bei synthetischen Polymeren sind die ausgeprägte Polyfunktionalität, die hohe Kettensteifigkeit und die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der kettenbildenden Acetalgruppen maßgebend für die Chemie und Handhabung der Cellulose.

Die Aufklärung der Polymerstruktur der Cellulose geht auf die bahnbrechenden Arbeiten von Hermann Staudinger in den Jahren ab 1920 zurück.^[13] Durch Acetylierung und Desacetylierung der Cellulose erkannte er, dass deren Aufbau nicht in einer bloßen Aggregation von D-Glucoseeinheiten besteht. Vielmehr sind die Glucosebausteine kovalent unter Bildung langer Molekülketten miteinander verbunden. Diese – durch Staudinger auch auf andere Kettenmoleküle ausgeweitete – Entdeckung des polymeren Molekülzustandes und der polymeranalogen Reaktion markiert zugleich den Ursprung der Polymerwissenschaft.

Abbildung 1 zeigt die molekulare Struktur der Cellulose, die als polymeres Kohlenhydrat aus regulär kovalent verknüpften β -D-Glucopyranose-Molekülen unter intermolekularer Acetalbildung zwischen der äquatorialen OH-Gruppe an C-4 und dem Kohlenstoffatom C-1 entsteht (β -1,4-Glucan) und im Prinzip so auch biogenetisch aufgebaut wird. Das Ergebnis ist ein weitgehend gestrecktes Kettenpolymer mit der großen Zahl von drei Hydroxygruppen in jeder Anhydroglucose(AGU)-Einheit, die in der energetisch bevorzug-



Dieter Klemm erwarb 1964 den Diplomchemiker an der Universität Jena und promovierte 1968 bei G. Drefahl am Institut für Organische Chemie über stereospezifische Synthesen stickstoffhaltiger Steroide. Es folgten Arbeiten zur organischen Chemie von Polymeren bei H.-H. Hörhold und 1977 die Habilitation. Nach einer Forschungstätigkeit in der pharmazeutischen Industrie und Beginn der Arbeiten über Polysaccharide als Hochschuldozent wurde er 1987 zum Professor an der Universität Jena berufen. Er ist Mitherausgeber der Fachzeitschrift *Cellulose* und Kolumnist der *Polymer News*. Im Jahre 2004 erhielt er den Anselme Payen Award der American Chemical Society für seine Beiträge zur Entwicklung neuer Cellulosematerialien.



Brigitte Heublein studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und erwarb 1969 ihr Diplom mit einer Arbeit zur kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren. 1974 promovierte sie am dortigen Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie über die Reaktionssteuerung bei der kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren bei Prof. G. Heublein, dessen Arbeitsgruppe sie bis 1989 angehörte. Seit 1990 arbeitet sie in der Gruppe Naturstoffchemie/Polysaccharide unter Leitung von Prof. D. Klemm.



Hans-Peter Fink studierte Physik an der Universität Rostock, wo er bei G. Becherer über Röntgenbeugungsuntersuchungen an Gläsern und Glaskeramiken 1973 diplomierte und 1977 promovierte. Von 1975 bis 1992 arbeitete er am Institut für Polymerenchemie der AdW der DDR in Teltow-Seehof, wobei Strukturuntersuchungen an Cellulosematerialien im Mittelpunkt standen, die auch das Thema seiner Habilitation waren (1991, Universität Rostock). Am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung leitet er den Forschungsbereich Native Polymere. Für seine Arbeiten auf dem Cellulosegebiet wurde er mehrfach ausgezeichnet, zuletzt 2002 mit dem Jisuke Hayashi Award der Cellulose Society of Japan.



Andreas Bohn studierte Mineralogie in Münster und Berlin, wo er 1994 am Hahn-Meitner-Institut über Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Protonenleitern diplomierte. Seit 1995 beschäftigt er sich in der Abteilung Strukturcharakterisierung des Fraunhofer-Institutes für Angewandte Polymerforschung in Teltow und Potsdam-Golm mit röntgenographischen Untersuchungen der Überstrukturen nativer Polymere. 2000 promovierte er über Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Struktur und Orientierung von Bakterienzellulose und Cellulose regeneratfolien und leitet seitdem die Arbeitsgruppe Röntgenstrukturcharakterisierung des Institutes.

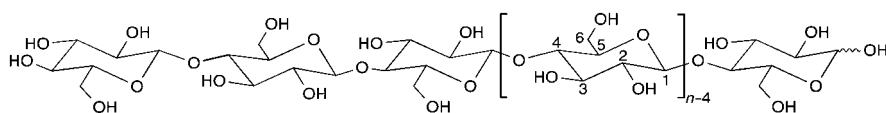


Abbildung 1. Molekulare Struktur der Cellulose; n = Polymerisationsgrad DP (degree of polymerization).

ten 4C_1 -Konformation vorliegt. Um die Bindungswinkel der Acetal-O-Brücken zu gewährleisten, ist jeder zweite AGU-Ring um 180° durch die Ebene gedreht, sodass zwei benachbarte Struktureinheiten auf das Disaccharid Cellobiose zurückgehen.

Die Kettenlänge der Cellulose – ausgedrückt in der Zahl der AGU-Wiederholungseinheiten (DP, degree of polymerization) – variiert je nach Herkunft und Behandlung des Rohstoffs. Bei Holzzellstoffen liegen die Werte zwischen 300 und 1700, bei Baumwoll- und anderen Pflanzenfasern je nach Behandlung im Bereich von 800 bis 10000, die auch von Bakteriencellulose erreicht werden können. Regeneratfasern aus Cellulose weisen 250–500 Wiederholungseinheiten in der Kette auf. Durch säure- und cellulasekatalysierte Hydrolyse kann Cellulose quantitativ zu D-Glucose abgebaut werden, partieller Kettenabbau führt zu pulvrigen Cellulosesubstraten vom Typ mikrokristalliner Cellulosen^[14] (z. B. Avicel) mit DP-Werten zwischen 150 und 300. Ab 20 bis 30 Wiederholungseinheiten besitzt ein $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpftes Glucan alle Eigenschaften von Cellulose.^[15]

Die Kettenenden der Cellulose tragen jeweils eine D-Glucoseeinheit mit originärer 4-OH-Gruppe (nichtreduzierendes Ende) und einen im Gleichgewicht mit der Aldehydstruktur stehenden Baustein (reduzierendes Ende). Technische Cellulosen, wie gebleichte Holzzellstoffe, enthalten zusätzlich Carbonyl- und Carboxygruppen als Ergebnis der Isolierungs- und Reinigungsprozesse, die bei der Weiterverwendung der Zellstoffe eine beträchtliche Rolle spielen.^[16]

Die molekulare Struktur bewirkt das charakteristische Eigenschaftsbild der Cellulose: Hydrophilie, Chiralität, Abbaubarkeit und breite chemische Variierbarkeit durch die ausgeprägte Donor-Reaktivität der OH-Gruppen (Abschnitt 3). Sie ist auch die Basis für die cellulostypischen Wasserstoffbrücken-Netzwerke, die zu einer Vielzahl von teilkristallinen Faserstrukturen und -morphologien führen (Abschnitt 2). Durch diese hierarchisch aufgebaute supramolekulare Struktur werden die Eigenschaften der Cellulose entscheidend mitbestimmt.

Schema 1 zeigt die vier prinzipiell unterschiedlichen Wege, auf denen Cellulose heute zugänglich ist, wobei die Cellulosegewinnung aus Pflanzen – wie bereits beschrieben – bei weitem dominiert. Während sie in den Samenhäuten der Baumwolle in nahezu reiner Form vorliegt, bildet Cellulose im Holz ein natürliches Kompositmaterial mit Lignin und anderen Polysacchariden (Hemicellulosen), aus dem sie

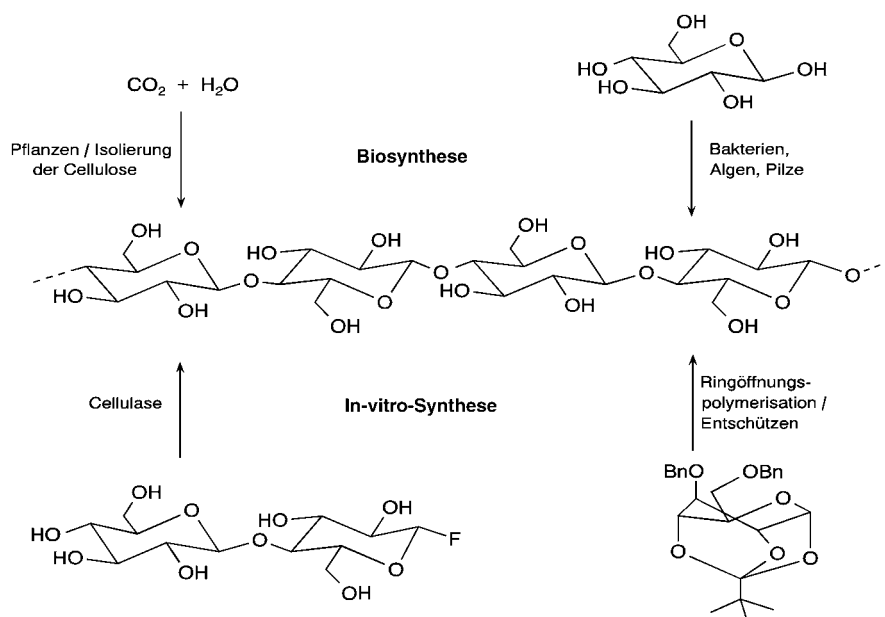
durch großtechnische chemische Aufschluss-, Trenn- und Reinigungsverfahren isoliert wird.

Neben Pflanzen bilden auch bestimmte Bakterien, Algen und Pilze Cellulose, die aufgrund ihrer besonderen supramolekularen Struktur häufig als Modellschubstanz zur weiteren

Erforschung der Cellulosestruktur, -kristallinität und -reaktivität sowie zur Entwicklung neuer Werkstoffe und Biomaterialien dient (Abschnitt 6). Auf dieser Basis wurde auch der biogene Aufbau der Cellulose in den vergangenen Jahrzehnten sehr ausführlich untersucht.^[17] Dabei wurde u. a. erkannt, dass die Biosynthese der Cellulose auf der Erde seit über 3.5 Milliarden Jahren Bestandteil des Lebenszyklus von Cyanobakterien ist.^[18]

Als weitere bedeutsame Entwicklungsschritte sind die in den letzten Jahren gelungenen In-vitro-Synthesen der Cellulose hervorzuheben.^[15] Der erste cellulasekatalysierte Celluloseaufbau geht von Cellobiosylfluorid aus,^[19] die erste Chemosynthese erfolgte durch Ringöffnungspolymerisation von substituierten D-Glucosepivalaten mit nachfolgender Entschützung (Abschnitt 7).^[20]

Die weltweit zunehmende Bedeutung nachwachsender Rohstoffe und umweltgerechter Materialien hat in den vergangenen 10 Jahren zu einer starken Aktivierung von Wissenschaft und Technologie auf dem Cellulosegebiet geführt. Aufbauend auf dem in Monographien, Buchkapiteln und Übersichtsartikeln^[21] beschriebenen Erkenntnisstand werden im vorliegenden Aufsatz ausgewählte Schwerpunkte dieser aktuellen Entwicklung dargestellt und die weiteren Ziele, Strategien und Perspektiven auf dem Cellulosegebiet diskutiert. Die Auswahl basiert auf der aktuellen Bedeutung einer Entwicklung für den Erkenntnisfortschritt und den



Schema 1. Prinzipielle Wege des Aufbaus von Cellulose.

damit erzielten Innovationsschub sowie auf den Erfahrungen der Autoren. So resultiert ein Gebäude der aktuellen Celluloseforschung und -entwicklung, das die Bausteine Struktur, Synthese, innovative Produkte und Wege ins Neuland zusammenführt und in den Literaturstand einfügt.

2. Struktur und Eigenschaften der Cellulose im Festkörper und in Lösung

Die über Wasserstoffbrücken der Hydroxygruppen hierarchisch aufgebaute Struktur der Cellulose ist seit mehr als 100 Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen mit oftmals kontrovers diskutierten Ergebnissen und immer wieder neuen Erkenntnissen.^[22] Fortschritte waren dabei von Beginn an eng verbunden mit der Einführung und Weiterentwicklung von strukturanalytischen Untersuchungsmethoden, wie der Röntgenbeugungsanalyse, der Elektronenmikroskopie, der hochauflösenden ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie und der Neutronenbeugungsanalyse. Die detaillierte Aufklärung und Modellierung der unterschiedlichen Strukturniveaus der Cellulose ist sowohl für die Reaktionsführung bei Synthesen als auch für die gesteuerten Strukturbildungsvorgänge und die Eigenschaften von cellulosischen Chemieprodukten (man-made cellulose) essenziell.

2.1. Festkörperstrukturen nativer Cellulose

Entsprechend der in Abbildung 1 dargestellten molekularen Struktur sind die Hydroxygruppen des β -1,4-Glucans Cellulose in den Positionen C-2 und C-3 (sekundär, äquatorial) sowie C-6 (primär) angeordnet, wobei die CH₂OH-Seitengruppe in *trans-gauche*(tg)-Position bezogen auf die O-5/C-5- und die C-4/C-5-Bindungen vorliegt. Durch die supramolekulare Strukturierung der Cellulose entstehen im Festkörper hochgeordnete kristalline und wenig geordnete (amorphe) Bereiche.

2.1.1. Kristallstruktur

Die durch Röntgenbeugung bestimmte Kristallstruktur der nativen Cellulose (Cellulose I) kann in erster Näherung durch eine monokline Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1$) beschrieben werden, die zwei parallel gerichtete Celluloseketten mit zweizähliger Schraubenachse enthält.^[23] Mit ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie wurde in den 80er Jahren erstmals gefunden, dass in nativen Cellulosen zwei unterschiedliche kristalline Modifikationen der Cellulose I (I_α und I_β) nebeneinander auftreten können, wobei die Anteilsverhältnisse abhängig von der Herkunft der Cellulose sind.^[24] Untersuchungen mit Elektronenmikrostrahlbeugung^[25] sowie kombinierter Röntgen- und Neutronenbeugung^[26] lieferten kürzlich die dazugehörigen Kristallstrukturen mit einer triklinen (I_α) und einer monoklinen (I_β) Elementarzelle. Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung der I_β -Kristallstruktur, wobei in der Seitenansicht (b) der Zentralketten einer Elementarzelle zwei intramolekulare, kettenversteifende Wasserstoffbrücken deutlich werden. Bemerkenswert ist,

dass in einer der neuesten Arbeiten zur I_β -Struktur^[27] unterschiedliche Kettenkonformationen benachbarter Ketten und unterschiedliche H-Brückensysteme innerhalb benachbarter Molekülschichten ermittelt wurden.

Neben der thermodynamisch weniger stabilen Modifikation I kann Cellulose in weiteren Kristallstrukturen auftreten (Cellulose II, III, IV),^[21] wobei Cellulose II (Abbildung 2) die stabilste Struktur mit technischer Relevanz ist. Sie bildet sich aus Cellulose I durch Behandlung mit Natronlauge (Mercerisierung) oder durch Auflösen der Cellulose und Ausfällen/Regenerieren, z.B. bei der Faser- und Filmbildung. Diese monokline Kristallstruktur^[28] mit zwei antiparallelen Ketten in der Elementarzelle zeichnet sich durch die spezifische Elementarzellegeometrie und ein verändertes H-Brückensystem aus. Die Alkalisierung der Cellulose ist für die großtechnische Cellulosechemie als Mittel der Reaktivitätserhöhung (Aktivierung) für nachfolgende Reaktionen sowie bei der Mercerisierung von Baumwolle von großer Bedeutung. Aus Cellulose I können sich dabei in Abhängigkeit von Laugenkonzentration, Temperatur und mechanischer Belastung zunächst kristalline Alkalicellulosen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen und variablem NaOH- und Wassergehalt bilden,^[29] aus denen beim Auswaschen kristalline „Hydratcellulose“ (Wassercellulose) und beim Trocknen Cellulose II entsteht (Abbildung 3). Als bisher noch unverstanden gilt der Übergang der parallelen Kettenanordnung in Cellulose I zur antiparallelen Ausrichtung in Cellulose II, der abläuft, ohne dass zwischenzeitlich die Cellulosemoleküle molekulardispers gelöst vorliegen.

Zur Struktur der nichtkristallinen, ungeordneten Cellulosesegmente gibt es bisher nur wenige Arbeiten.^[30] Wegen der Bedeutung dieser Strukturelemente für Zugänglichkeit und Reaktivität der Cellulose sowie für die Eigenschaftsbeeinflussung von cellulosischen Chemiefasern sind hier weitere Erkenntnisse erforderlich.

2.1.2. Morphologie

Die biologische Funktion und zahlreiche Applikationen der Cellulose beruhen auf ihrer ausgeprägten Fasermorphologie. In der morphologischen Hierarchie wird zwischen Elementarfibrillen, Mikrofibrillen und Mikrofibrillarbündeln unterschieden.^[31] In entsprechender Reihenfolge liegen die lateralen Abmessungen dieser Bausteine bei 1.5–3.5 nm, zwischen 10 und 30 nm sowie im Bereich von 100 nm. Die Länge der Mikrofibrillen liegt bei mehreren 100 nm. Abbildung 4 zeigt die im Elektronenmikroskop aufgelöste Fibrillarstruktur von Proben unterschiedlicher Herkunft, ein Strukturmodell der initialfeuchten Bakteriencellulose ist in Abbildung 28 (Abschnitt 6.1) dargestellt.

Zur Beschreibung des Aufbaus der Mikrofibrillen und der partiell-kristallinen Struktur der Cellulose im Zusammenhang mit der Reaktivität dieses Polymers hat sich das Fransenfibrillarmodell mit kristallinen Bereichen unterschiedlicher Abmessungen (Kristallite) und ungeordneten Bereichen bewährt (Abbildung 5).^[29c]

Umfangreiche Untersuchungen liegen zum Kristallinitätsgrad der Cellulose und den Abmessungen der Kristallite vor,^[33] einige Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchun-

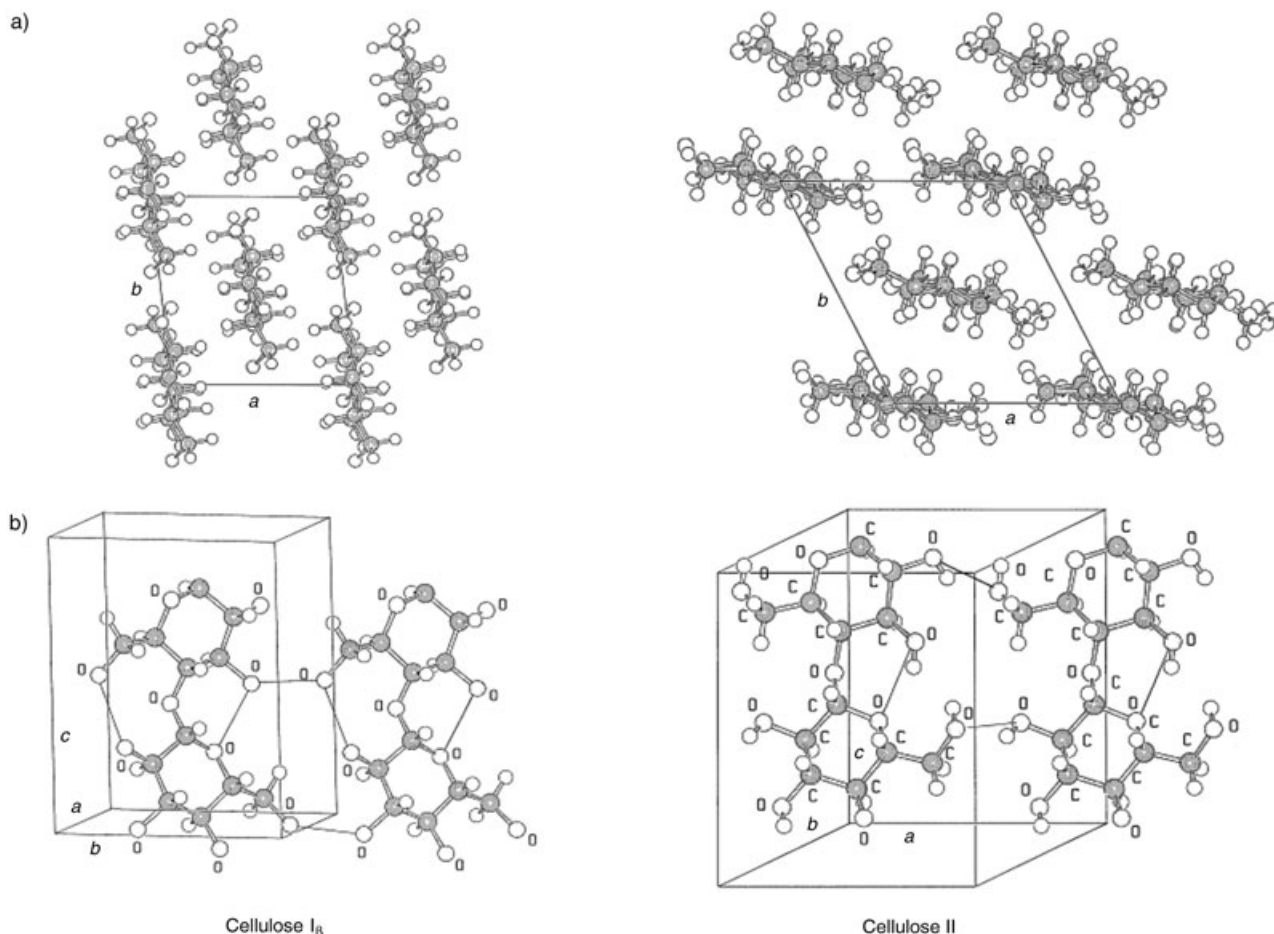


Abbildung 2. Kristallstrukturen von Cellulose I_β und Cellulose II: a) Projektion der Elementarzelle auf die *a-b*-Ebene; b) Projektion der Elementarzelle parallel zur (100)-Netzebene (Cellulose I) bzw. zur (010)-Netzebene (Cellulose II).^[22c]

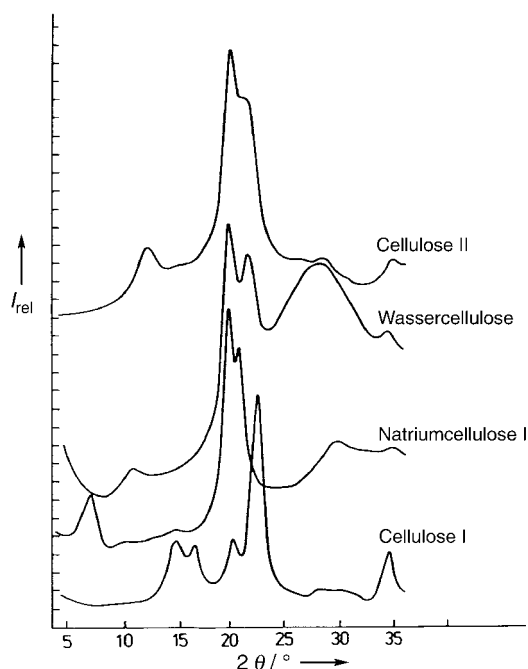


Abbildung 3. Röntgenweitwinkelkurven der Cellulosemodifikationen, die sich beim Alkalisieren und Regenerieren bilden.^[29c] I_{rel} = relative Intensität, 2θ = Beugungswinkel.

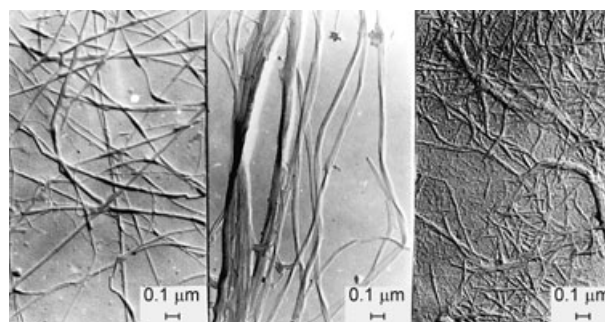


Abbildung 4. Elektronenmikroskopische Aufnahmen cellulosischer Mikrofibrillen unterschiedlichen Ursprungs.^[32] Links: Valonia (Algen)-Cellulose, Mitte: Baumwoll-Linters, rechts: Fichtensulfit-Chemiezellstoff.

gen an nativen Cellulosen sind in Tabelle 1 zusammengestellt worden. Entsprechende Werte von regenerierter Cellulose in Form von Fäden und Folien finden sich in Tabelle 4 (Abschnitt 5.5.1).

Bemerkenswert ist, dass die lateralen Kristallitabmessungen der Cellulose im Fall der Regenerate (Cellulose II) unabhängig vom Herstellungsverfahren zwischen 4 und 5 nm liegen (Tabelle 4), während bei nativen Cellulosen Werte mit

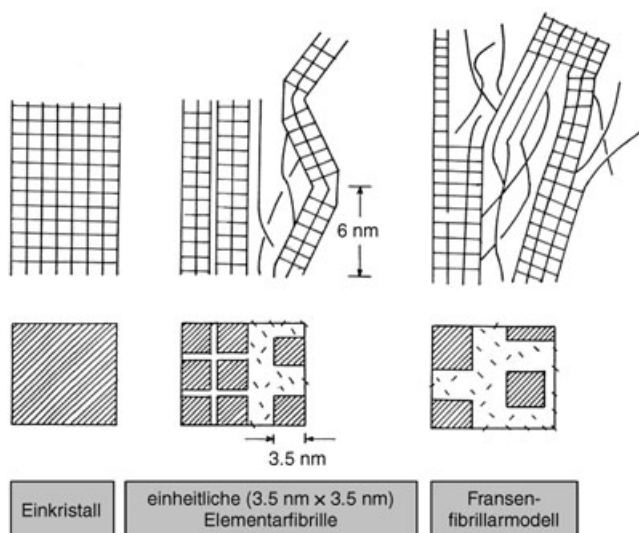


Abbildung 5. Modelle der supramolekularen Struktur von Cellulose-Mikrofibrillen.^[29c]

Tabelle 1: Kristallinitätsgrade x_c und Kristallitgrößen $D_{(hkl)}$ sowie laterale Abmessungen der Mikrofibrillen d von nativen Cellulosen.

Celluloseart	x_c [%]	$D_{(hkl)}$ [nm]			d [nm]
		$D_{(110)}$	$D_{(110)}$	$D_{(020)}$	
Valonia	> 80	10.1	9.7	8.9	10–35
Bakteriencellulose	65–79	5.3	6.5	5.7	4–7
Baumwoll-Linters	56–65	4.7	5.4	6.0	7–9
Ramie	44–47	4.6		5.0	3–12
Flachs	44 (56 ^[a])	4–5	4–5	4–5	3–18
Hanf	44 (59 ^[a])	3–5	3–5	3–5	3–18
Chemiezellstoff	43–56			4.1–4.7	10–30

[a] Auf Cellulose bezogener Kristallinitätsgrad.

bis zu 20 nm beobachtet wurden. Die Ursachen der Ausbildung von nahezu einheitlichen Querschnittsdimensionen dieser Kristallite aus unterschiedlichen Strukturbildungsprozessen bedürfen noch der Klärung.

Als Pendant zur Fibrillarmorphologie der Cellulose kann ihre Hohlraumstruktur aufgefasst werden, die für die Zugänglichkeit bei chemischen Reaktionen und beim enzymatischen Abbau von großer Bedeutung ist.^[34] Die Variation dieser Hohlraumstruktur ermöglicht die Herstellung von Celluloseprodukten mit einem breiten Anwendungspotenzial, das von hochspezialisierten Trenn- und Trägermaterialien bis hin zu Gebrauchsartikeln wie Nonwovens^[35] mit ausgezeichneten Saugeigenschaften reicht.

2.1.3. Wachstumsarchitekturen und Materialdesign

Als Gerüstsubstanz aller Pflanzen ist Cellulose in einer zellularen hierarchischen Struktur organisiert, die in Verbindung mit den Begleitstoffen Hemicellulosen, Lignin oder Pektin zu den außergewöhnlichen Eigenschaften von nativen Verbundmaterialien wie Holz, Flachs und Hanf führt. In Abbildung 6 sind die Zellwände von Baumwolle und Holz mit den unterschiedlich strukturierten Schichten schematisch

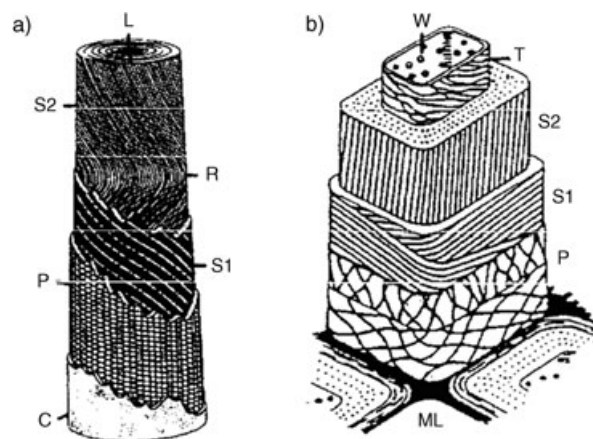


Abbildung 6. Struktureller Aufbau der pflanzlichen Zellwand am Beispiel von a) Baumwoll- und b) Holzfasern.^[21b] C = Cuticulaschicht, L = Lumen, ML = Mittellamelle, P = Primärwand, R = Umkehrstelle, S1 = Sekundärwand, S2 = Sekundärwand 2, T = Tertiärwand, W = Warzenschicht.

dargestellt, wobei die Sekundärwand S2 die Hauptmenge der Cellulose enthält.

Die in den Zellwänden in Form von Mikrofibrillen organisierten Cellulosemoleküle weisen charakteristische Orientierungen auf (Spiralwinkel), die sich in den Zellwandschichten einerseits und je nach Pflanzenart andererseits unterscheiden. Abbildung 7 zeigt Röntgenfilmaufnahmen von Baumwolle und von Bastfasern (Flachs, Hanf, Jute), die die unterschiedliche mittlere Orientierung der kristallinen Bereiche dieser Naturfasern widerspiegeln.

Die geringere Orientierung der Cellulosemikrofibrillen in Baumwollfasern (Spiralwinkel um 18°) hat einen kleineren E-

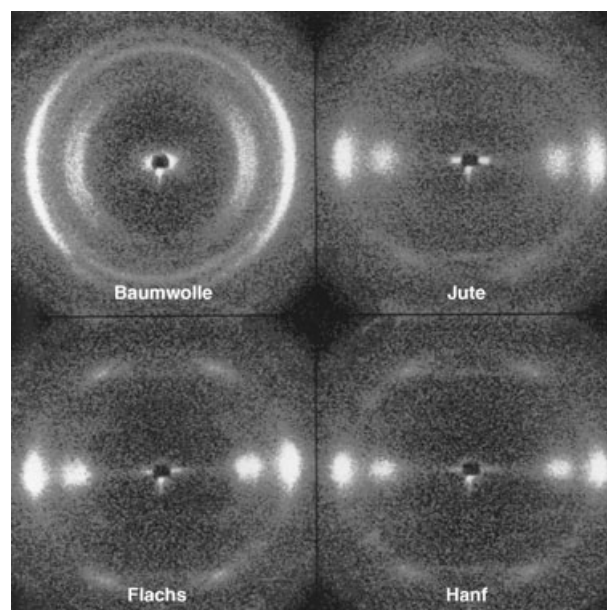


Abbildung 7. Röntgenfaserdiagramme unterschiedlicher cellulosischer Naturfasern.^[36]

Modul und eine höhere Bruchdehnung im Vergleich zu den Bastfasern mit sehr viel höherer Orientierung (Spiralwinkel von 4–5°) und Faserfestigkeit zur Folge. Die Anpassung der mechanischen Eigenschaften von Holz an die umweltbedingten Anforderungen über entsprechende Spiralwinkel ist faszinierend und in dieser Form bei technischen Verbundmaterialien bisher unerreicht.^[37] Es gelingt jedoch bereits, die Parameter von cellulosischen Chemiefasern über eine gezielte Beeinflussung der Orientierung (hier insbesondere auch der nichtkristallinen Kettensegmente) an die Anforderungen der Nutzer anzupassen, sodass baumwollähnliche Typen mit geringer Orientierung (hohe Dehnung) und technische Regeneratfasern mit hoher Orientierung und hohem E-Modul, vergleichbar den Bastfasern, entwickelt werden konnten.

2.2. Strukturen von Cellulose und Cellulosederivaten in Lösung

Kenntnisse über die Struktur von Cellulose und Cellulosederivaten in Lösung sind nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern haben große praktische Bedeutung. Beispiele sind die Verformung von Cellulose aus Spinnlösungen,^[38] die Modifizierung der Synthese von Cellulosederivaten (Abschnitt 3) und die lösungsstrukturbestimmten Eigenschaften von wasserlöslichen Celluloseethern (Abschnitt 4). Fragen zur Cellulosestruktur in Lösung sind daher seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung und Diskussion. Nach Schurz^[38a] wird zunächst zwischen molekulardispersen und Netzwerklösungen unterschieden, zu denen noch ein Anteil von Gelpartikeln hinzukommen kann. Abbildung 8 zeigt Modellvorstellungen der Lösungszustände von Cellulosederivaten, die in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Poly-

merkonzentration, Kettenlängenverteilung und Substitution (Art, Muster, Substitutionsgrad DS) zutreffen können.

Cellulosederivate mit freien OH-Gruppen sind in der Regel nicht molekulardispers löslich. Untersuchungen an teilsubstituierten Cellulosecarbanilaten und -benzoaten ergaben jedoch, dass durch spezifische Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen (z. B. in DMF) aggregationsfreie Lösungen entstehen können.^[39] Andererseits wurde beobachtet, dass vollständig substituierte Produkte (z. B. Cellulose-tricarbanilate) molekular löslich sind oder aber durch starke intermolekulare Wechselwirkungen unlöslich werden (z. B. Trimethylsilylcellulose mit DS 3.0).

Während für Grundlagenuntersuchungen zur Lösungsstruktur hochverdünnte Lösungen herangezogen werden, liegen in der Praxis (z. B. im Viskoseprozess) konzentrierte Systeme mit Polymergehalten von 8 bis 12 % vor, die entsprechend den Modellvorstellungen als Netzwerklösungen mit Gelpartikelanteil zu beschreiben sind.^[38b,c] Daher wird neben rheologischen Untersuchungen in der Regel auch eine Gelteilchencharakterisierung zur Bestimmung der Qualität der Spinnlösung vorgenommen.^[38]

In den letzten Jahren sind insbesondere in der Arbeitsgruppe von Burchard weitergehende Grundlagenuntersuchungen zur Struktur von Cellulose und Cellulosederivaten in Lösung mit statischer und dynamischer Lichtstreuung durchgeführt worden.^[40] Unter Verwendung regioselektiv modifizierter Celluloseether ergaben sich dabei auch neue Erkenntnisse zum Entropieeffekt bei der Auflösung von Cellulosederivaten (Abschnitt 3.2.3).^[39,40]

Erste Forschungsergebnisse zum Lösungszustand der Cellulose in NMMO-Monohydrat als einem technisch relevanten System (Abschnitt 5) belegen, dass bimodale Molekülaggregationen mit bis zu 1000 Ketten auftreten, die auf nicht völlig aufgelöste Kristallstrukturen der Ausgangscellulose zurückgeführt werden.^[41] Die mittlere Molekülzahl der kleineren Aggregate entspricht dabei in erster Näherung der von Kristalliten (50–100), während die der größeren Aggregate mit der Molekülzahl einer Mikrofibrille (250–1000) korreliert.^[42] In einem ternären Lösungsmittelsystem aus NMMO, Wasser und Diethylentriamin ist Cellulose im Temperaturbereich von 25 bis 60 °C molekulardispers löslich, sodass auf diesem Weg mit Lichtstreuung die mittlere Molmasse und weitere Eigenschaften der gelösten Moleküle bestimmt werden können.^[43]

2.3. Flüssigkristalline Cellulosestrukturen

Aufgrund ihrer Kettensteifheit können Cellulose und bestimmte Cellulosederivate in höherkonzentrierten Lösungen cholesterische (chiral-nematische) Strukturen bilden. Seit der Entdeckung des lyotropen flüssigkristallinen Zustandes von Hydroxypropylcellulose in Wasser^[44] wurde eine Vielzahl von Cellulosederivaten gefunden, die lyotrope oder thermotrope flüssigkristalline Phasen ergeben.^[45]

Aus den Lösungen lassen sich chiral-nematische Filme und Gele bilden. Es wurden der Einfluss des Lösungsmittels und der Kettensteifigkeit auf die Ganghöhe und Händigkeit der chiral-nematischen Strukturen untersucht.^[46]

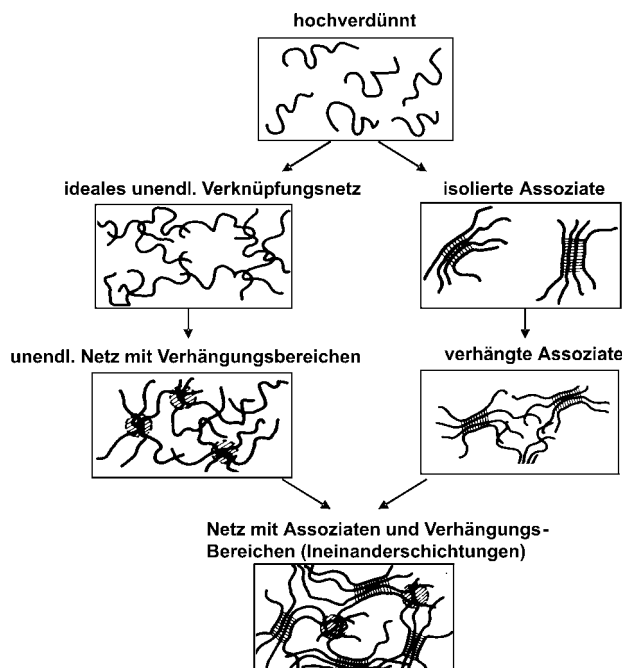


Abbildung 8. Schema möglicher Lösungszustände von Cellulose.^[38a]

Regioselektiv substituierte (Positionen 2, 3 oder 6 der AGU) Cellulosephenylurethane mit F-, Cl- oder CH₃-Gruppen im Phenylring bilden in hochkonzentrierten Lösungen lyotrope flüssigkristalline Mesophasen, deren Struktur und optische Eigenschaften stark vom Ort der Substitution sowie von der Konzentration und Temperatur der Lösung abhängen.^[46] Cellulose-(3-chlorphenyl)urethane im Gemisch mit Acrylatmonomeren ergeben durch Photovernetzung semiinterpenetrierende Polymernetzwerke, die durch Kompression ihre selektive Reflexion verändern.^[47] Celluloseurethane mit Azofarbstoff-Substituenten und Acrylate von Hydroxypropylcellulose sind weitere gut untersuchte lyotrope flüssigkristalline Celluloseprodukte. Letztere bilden durch Photovernetzung in Wasser Gele, deren Farbe vom Wassergehalt gesteuert wird.^[47]

Die über die Ganghöhe cholesterischer Phasen regulierbaren optischen Eigenschaften eröffnen wichtige Anwendungsfelder, z.B. als Farbpigmente in Autolacken oder als Kopierschutzfarbe für Dokumentenpapier.

Flüssigkristalline Zustände der unsubstituierten Cellulose sind insbesondere im Hinblick auf neue Spinnverfahren und die Herstellung von Hochleistungsfasern von Bedeutung. Als Lösungsmittel eignen sich hierbei NMMO, eine Mischung von Trifluoressigsäure und chlorierten Alkanen, DMA/LiCl, Ammoniumrhodanid in flüssigem Ammoniak^[48] und konzentrierte Phosphorsäure. Allerdings hat sich bisher noch kein Spinnverfahren auf der Grundlage dieser flüssigkristallinen Systeme industriell durchgesetzt. Die beim Lyocell-Verfahren in NMMO verwendeten Cellulosekonzentrationen liegen unterhalb des flüssigkristallinen Phasenbereiches (Abschnitt 5).

Neuere Entwicklungen zeichnen sich in Zusammenhang mit der Möglichkeit ab, chiral-nematische Suspensionen von Cellulosekristalliten oder Mikrofibrillen herzustellen.^[46a]

3. Cellulosechemie: neue Synthesen, Produkte und supramolekulare Architekturen

3.1. Spezifik der Reaktionen an Cellulose

Die durch die supramolekulare Struktur bedingte Unlöslichkeit der Cellulose in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Grund dafür, dass bisher alle kommerziell erhältlichen Produkte durch Reaktionen der Cellulose im festen und mehr oder weniger gequollenen Zustand hergestellt werden (heterogene Reaktionen).^[49] Da je Wiederholungseinheit der Cellulose grundsätzlich drei Hydroxygruppen für Reaktionen zur Verfügung stehen und die Stabilität der kettenbildenden Acetalgruppen gegen Reagentien, Sauerstoff sowie mechanische und thermische Beanspruchung begrenzt ist, ergeben sich zusätzlich Fragen nach der Substituentenverteilung im Produkt und nach dem Kettenabbau während der Synthesen.

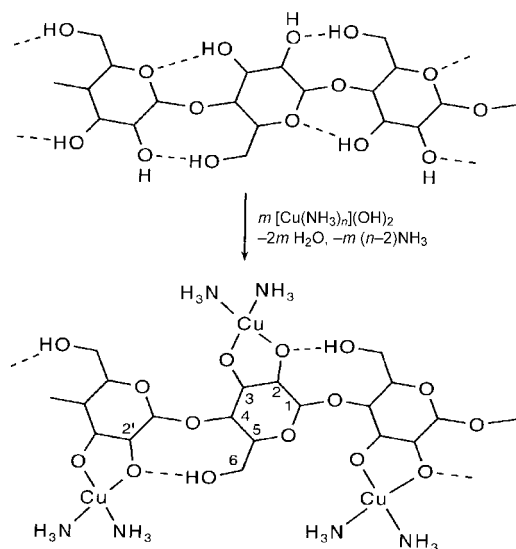
Bei der heterogenen Reaktionsführung werden Zugänglichkeit (Accessibilität) und Reaktivität der OH-Gruppen deutlich durch wasserstoffbrückenbrechende Aktivierungsschritte (z.B. mit Basen wie NaOH, Abschnitt 2.1.1)^[50] und die Wechselwirkung mit den Reaktionsmedien (z.B. Quel-

lung)^[51] bestimmt. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, typische Reaktionen der organischen Chemie „linear“ auf die Cellulose zu übertragen. Durch Beherrschen der Celluloseaktivierung und der heterogenen Reaktionsweise gelingt es jedoch, Celluloseprodukte mit erwünschten Umsatzgraden, reproduzierbarem Substituentenmuster und angestrebtem Eigenschaftsbild im Labor und großtechnisch effektiv zu synthetisieren. Nach wie vor sind aber wichtige Syntheseaspekte nur zum Teil verstanden, sodass noch immer viel Erfahrung und das richtige „feeling“ erforderlich sind.

Durch Lösen der Cellulose in spezifischen Celluloselösungsmitteln,^[21a] die die Wasserstoffbrücken aufheben und die dabei gebildeten Addukte solvatisieren, wird der Einfluss der supramolekularen Struktur auf den Reaktionsverlauf weitgehend ausgeschaltet. In diesem Sinne ist eine Lösung von LiCl in DMA (DMA/LiCl) eines der wichtigsten Lösungsmittelsysteme für Cellulose, sowohl für organische Synthesen^[52] als auch für analytische Zwecke.^[53] Die Struktur dieses binären Mediums, der Auflösemekanismus und der Einfluss von Wasser auf Lösewirkung und Lösungszustand der Cellulose sind ausführlich untersucht worden.^[40,54]

In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass Tetra-butylammoniumfluorid-Trihydrat in DMSO (DMSO/TBAF) Cellulose effektiv auflöst und für homogene Synthesen sehr gut nutzbar ist.^[55] Auch auf dem klassischen Gebiet metallhaltiger Celluloselösungsmittel (Cuprammoniumhydroxid) sind grundsätzliche Fortschritte erzielt worden.^[56] Dabei konnte die Lösungsstruktur der Cellulose in diesem kupferhaltigen Medium geklärt werden (Schema 2).^[53]

Unter Nutzung der Celluloselösungsmittel sind auf der Ebene von Laborsynthesen in den letzten 20 Jahren umfangreiche präparative Arbeiten durchgeführt worden. Dabei gelang es, neue Typen von Cellulosederivaten herzustellen und vertiefte Kenntnisse zu Reaktionsmechanismen, Reaktionssteuerung, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Löslichkeit, Filmbildung, Stabilität) und Strukturaufklärung zu er-




Schema 2. Komplexbildung der Cellulose in Cuprammoniumhydroxid.^[53]

zielen.^[57] Einer Übertragung der homogenen Reaktionen in den technischen Maßstab steht bislang die Handhabung der aprotisch-dipolaren Medien und der Salzkomponenten entgegen.

Partiell substituierte lösliche Cellulosederivate sind naturgemäß ebenfalls gute Substrate für Reaktionen unter homogenen Bedingungen (siehe auch Abschnitte 3.2.1 und 3.2.4).^[58] Vor allem Celluloseether haben sich dabei als nützliche Intermediate und regioselektiv einföhrbare Schutzgruppen erwiesen. Typische Beispiele sind Trityl-,^[59] methoxysubstituierte Trityl-,^[60,61] großvolumige Silyl- (Abschnitt 3.2.3) sowie Allyl- und Benzylether.^[62] Tabelle 2 enthält exemplarisch Angaben für Tritylschutzgruppen.^[60]

Tabelle 2: Trityl- und Methoxytritylether als 6-O-selektive Schutzgruppen.



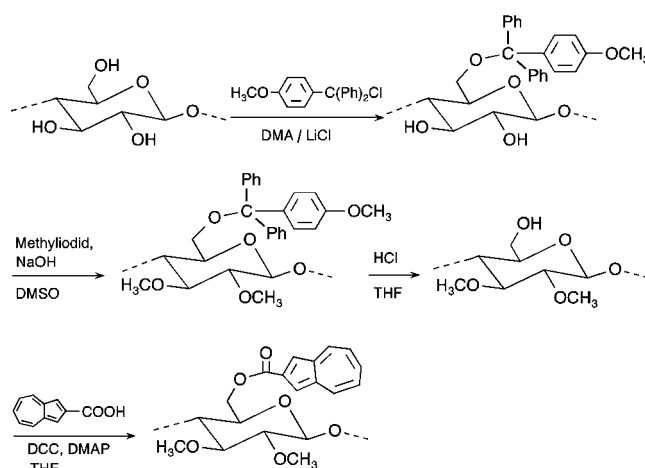
Polymer R	t [h]	DS			
		6	3	2	Σ
H	48	0.96	0.01	0.13	1.10
OCH ₃	4	0.97	0.00	0.06	1.03
OCH ₃	48	0.96	0.00	0.10	1.06

Ein begrenzter Kettenabbau kann bei den meisten Reaktionen der Cellulose ohne Eigenschaftsminderung der Produkte hingenommen werden, sofern nicht Kettenlängen außerhalb des Konvergenzbereiches der Stoffparameter erreicht werden. Ohne Kettenabbau verlaufen z. B. die Umsetzung mit Phenylisocyanat (Carbanilierung) und die Silylierung (Abschnitt 3.2.3) der Cellulose.^[58]

3.2. Neue Celluloseprodukte, selektive Synthesen

Das breite Spektrum präparativer und strukturanalytischer Untersuchungen der letzten 10 Jahre umfasst die Charakterisierung der Donor-Acceptor-Eigenschaften von Cellulosesubstraten und -derivaten mittels solvatochromer Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexe,^[63] Arbeiten über Celluloseethiosulfate und selbstorganisierende Derivate,^[64] Untersuchungen zu Cellulosen verringerter Funktionalität (an O-2 und O-3 als Ether geschützte Substrate für Folgereaktionen an den C-6-OH-Gruppen)^[61] sowie Celluloseprodukte mit kovalent gebundenen Farbstoffen (z. B. Azulencarbonsäureester) und ihre optoelektronischen Eigenschaften (Schema 3).^[65]

Einbezogen in die aktuellen Arbeiten sind gezielt modifizierte Cellulosederivate für Anwendungen in der enantioselektiven Chromatographie^[66] und als Biomaterialien,^[67] ebenso durch Acylyse und „Retrosynthese“ hergestellte neuartige Celluloseprodukte.^[68] Gegenstand der Forschungen waren auch die Strukturwandlung und Modifizierung der Cellulose in Niedertemperatur-Salzschnmelzen/ionischen Lö-



Schema 3: 2,3-Methylether als ortsselektive Steuerelemente beim Aufbau von Cellulosen mit optoelektronischen Eigenschaften.

sungsmitteln,^[69] die Strukturanalytik von Cellulose und substituierten Cellulosederivaten,^[70] die Bestimmung der Polymerdynamik von Cellulosederivaten in Lösung mit Dielektrischer Relaxationsspektroskopie^[71] sowie Untersuchungen der viskoelastischen und rheooptischen Eigenschaften von wasserlöslichen Cellulosederivaten und deren Ultraschallabbau zu kleineren Einheiten mit definierten Molmassen.^[72]

Eine besondere Herausforderung der synthetischen Arbeiten ist die selektive Umsetzung der zahlreichen OH-Gruppen der Cellulose innerhalb der Wiederholungseinheiten und entlang der Polymerketten – ein bei Polysacchariden naturgemäß auftretendes Problem. Richtungsweisende Arbeiten hierzu stammen von Horton und Yalpani.^[73] Aussagen zur Regiochemie der Cellulose finden sich ebenfalls in Übersichtsartikeln.^[74]

Prinzipiell werden zur selektiven Umsetzung der Cellulose die Reaktivitätsunterschiede der primären Hydroxygruppe an C-6 (am besten zugänglich) und der zur Acetalfunktion benachbarten (am stärksten aciden) sekundären Hydroxygruppe an C-2 genutzt, die jedoch durch die im Abschnitt 2 beschriebenen Wasserstoffbrücken-Netzwerke überlagert sind. Darüber hinaus können AGU-Einheiten entlang der Celluloseketten so aktiviert werden, dass die Umsetzungen selektiv an bestimmten Kettensegmenten bevorzugt stattfinden („reaktive Mikrostrukturen“). In der Laborpraxis gelingen regioselektive Synthesen von Celluloseprodukten vor allem durch die Anwendung von Schutzgruppentechniken und die selektive Einbindung von OH-Gruppen in diskrete Solvations- und Aktivierungszustände, durch gezielte Folgereaktionen und enzymatische Umsetzungen von reaktiven Cellulosederivaten sowie durch Chemosynthese aus funktionalisierten Glucosen.

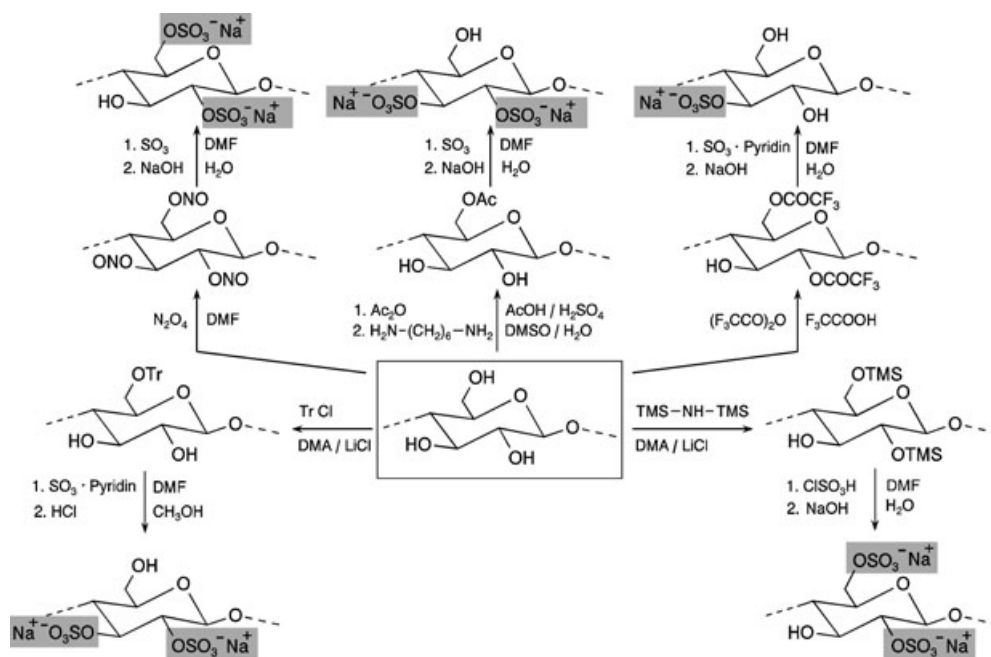
Struktureinheitliche Cellulosederivate sind nicht nur für den Vergleich mit statistisch modifizierten Cellulosen, sondern vor allem als Produkte mit neuen Eigenschaften und Anwendungsfeldern, zur Klärung bisher offener Fragen zu Lösungsstrukturen und zum Aufbau supramolekularer Architekturen (Abschnitt 3.3) von Bedeutung. Typische Beispiele sind 6-O- und 2,3-Di-O-acetyl-6-O-triphenylmethylcellulose,^[75] 2,6-Di-O-thexyldimethylsilyl- und daraus hergestell-

te 3-*O*-Alkylcellulosen^[76] sowie regioselektiv mit fluoreszierenden Benzylether-Gruppen modifizierte Methylether.^[77]

3.2.1. Fortschritte bei der Synthese von Celluloseestern

Cellulosesulfate sind in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht worden,^[21a] da ihre wasserlöslichen Natriumsalze ausgezeichnete rheologische und gelbildende Eigenschaften haben, wodurch sie als Filmbildner, anionische Polyelektrolyte und biologisch aktive Polymere zunehmend an Bedeutung gewinnen. Aufgrund dieses anwendungstechnischen Potenzials werden die Cellulosesulfate im Schema 16, Abschnitt 4, mit genannt, obwohl sie bisher nicht in größerem Umfang technisch genutzt werden. Ein Arbeitsschwerpunkt war auch hier die Synthese von Cellulosesulfaten mit regioselektiver Substituentenverteilung, die durch Sulfatierung von Celluloseester- und Celluloseether-Intermediaten einschließlich der Anwendung von Schutzgruppen gelingt.^[21a,78]

Schema 4 zeigt dafür typische Beispiele. Im Falle der Cellulosenitrite und Trimethylsilylether erfolgt die Sulfatierung durch Substitution dieser Reste, bei Acetat, Trifluoracetat und Tritylether durch Umsetzung der freien OH-Gruppen. Der Acetatweg führt über die selektive Diamin-katalysierte Hydrolyse von Cellulosetriacetat zum bevorzugt gebildeten 6-Acetat-Intermediat. Die in Schema 4 idealisiert angegebenen Regioselektivitäten sind in der Literatur^[21a] durch DS-Angaben belegt. Während die direkte Sulfatierung der Cellulose durch die Reversibilität der Reaktion zu einer statistischen Verteilung in der Polymerkette führt, gelingen regioselektive Sulfatierungen über partiell geschützte Vorstufen, die irreversible Vorgaben machen und selbst das Ergebnis kinetisch kontrollierter Reaktionen sind, oder aber über reaktive Intermediate.



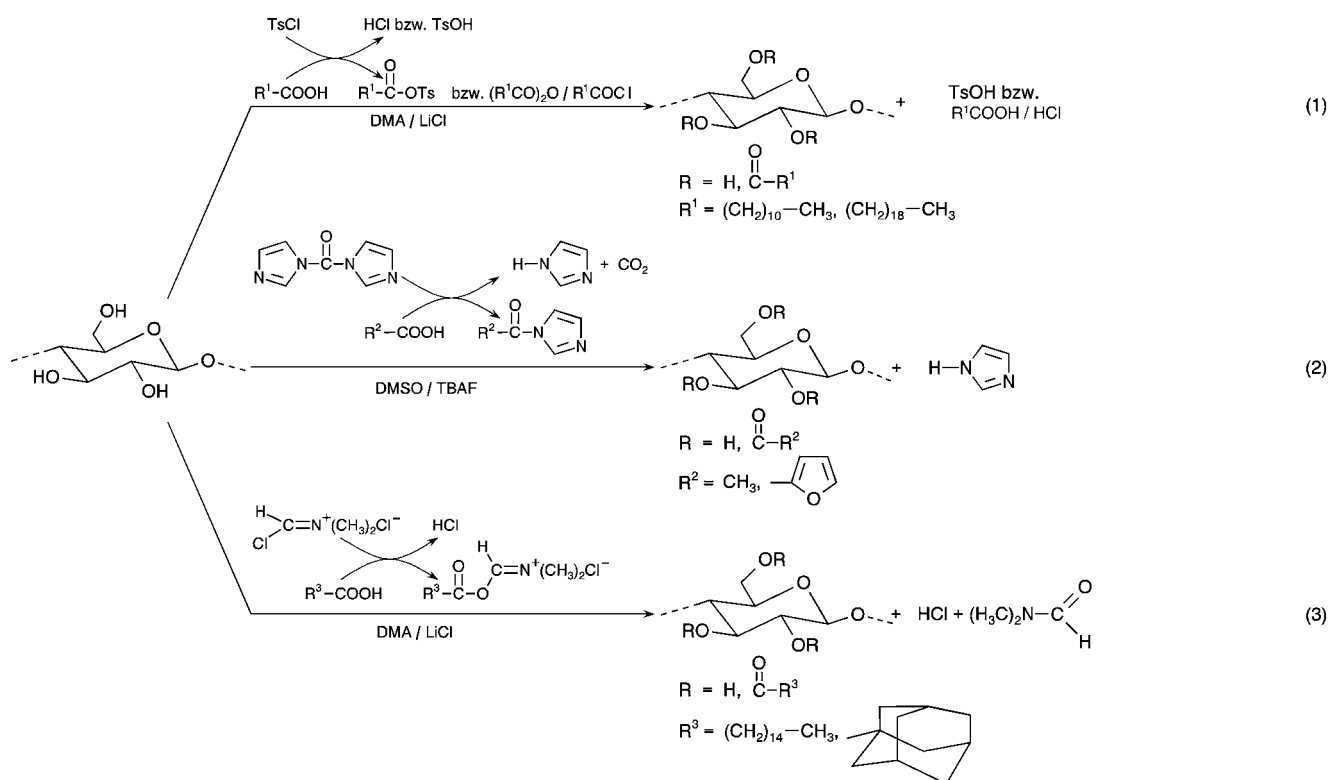
Schema 4. Synthesewege für Cellulosesulfate mit regioselektiver Verteilung der ionischen Gruppen.

Celluloseester langkettiger Carbonsäuren wurden mit Blick auf thermoplastisches Verhalten und Selbstorganisation systematisch bearbeitet.^[79] Dabei spielen Composite und Nanocomposite von Cellulose und ihren Derivaten mit Lignin sowie supramolekulare Architekturen in Analogie zum natürlichen Kompositmaterial Holz eine wichtige Rolle.^[79] Celluloseester aliphatischer, aromatischer, großvolumiger und funktionalisierter Carbonsäuren sind durch In-situ-Aktivierung der freien Säuren mit Tosylchlorid, *N,N'*-Carbonyldiimidazol und Iminiumchlorid in homogener Acylierung in DMA/LiCl oder DMSO/TBAF mit breit variierbaren Substitutionsgraden, unterschiedlicher Verteilung der Substituenten und interessanten Eigenschaftsbildern (thermisches und Löslichkeitsverhalten, Bioaktivität) erhältlich (Schema 5).^[80]

In jüngster Zeit ist es gelungen, Celluloseacetate (CAs) durch Acetylerasen gezielt zu desacetylieren.^[81] Regioselektiv an C-6 substituierte CAs mit niedrigem Substitutionsgrad entstehen mit Enzymen der Kohlenhydraterase (CE)-Familie 1. Esterasen der CE5-Familie führen zu regioselektiv 3,6-di-*O*-acetylierten CAs, während die regioselektive Modifizierung in der 3-Position mit Enzymen der CE4-Familie gelingt. In systematischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verteilung der Acetatgruppen innerhalb der AGU und entlang der Celluloseketten der Ausgangsacetate die Wirkung der Enzyme beeinflusst; insbesondere die Acetatgruppen in Position 2 sind dabei wirksam. Unter Verwendung von Acetylase aus *Aspergillus niger* ergab sich eine Desacetylierung von CA zu einem entlang der Polymerkette bevorzugt an C-6 acetylierten Produkt.^[81a,82]

3.2.2. Celluloseether mit nichtstatistischer Substituentenverteilung entlang der Ketten

Blockartig aufgebaute Carboxymethylcellulosen (CMCs)^[83] lassen sich mit dem Konzept der reaktiven Strukturfraktionen^[84] herstellen. Dieser Begriff wurde für aktivierte nicht-kristalline Bereiche der Cellulose geprägt, die durch Behandlung mit gering konzentrierter Natronlauge einen selektiven Angriff auf das Alkylierungsreagens ermöglichen. Hierbei wird die Tatsache genutzt, dass die Aktivierung der Cellulose mit Natronlauge von der Laugenkonzentration und den lateralen Dimensionen der geordneten Bereiche abhängt, sodass durch Anwendung entsprechend konzentrierter Natronlauge gezielt nichtkristalline Kettensegmente



Schema 5. Veresterung von Cellulose unter In-situ-Aktivierung der Carbonsäuren durch Tosylchlorid (1), *N,N'*-Carbonyldiimidazol (2) und Iminiumchlorid (3).

blockartig umgesetzt werden können. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von CMCs mit unkonventioneller Substituentenverteilung bietet das Konzept der Cellulosederivatisierung in reaktiven Mikrostrukturen, die durch induzierte Phasenseparation gebildet werden.^[80a] Hierbei wird die zur Aktivierung verwendete NaOH in Form von wasserfreien Partikeln einer Lösung von Cellulose in DMA/LiCl zugesetzt und dabei eine Phasentrennung unter Gelbildung initiiert. An der Grenzfläche Lösung-Partikel wird in den dort befindlichen Kettensegmenten aktive Cellulose regeneriert (reaktive Mikrostrukturen), die mit Natriummonochloracetat in einem Reaktionsschritt zu CMCs mit DS-Werten bis zu 2.2 reagiert. Die Strukturanalytik dieser CMCs ergab, dass eine deutlich von der Statistik abweichende Substituentenverteilung vorliegt.^[80a]

Das Phasenseparationsprinzip lässt sich auch auf andere Lösungsmittelsysteme (DMSO, TBAF, NMMO), verschiedene Celluloseintermediate (CA, TMSC) (Abbildung 9) sowie andere Celluloseether-Synthesen (Abbildung 10) ausdehnen. In allen Fällen ergeben sich blockähnliche Funktionalitätsmuster und dadurch Produkte mit neuen Eigenschaftsbildern. Die in den Abbildungen dargestellten Kurven entsprechen den Stoffmengenanteilen, die mit einem vereinfachten statistischen Modell nach Spurlin^[80e] berechnet wurden, das von der Annahme gleicher Reaktivität der OH-Gruppen an C-2, C-3 und C-6 ausgeht, unabhängig vom bereits erzielten DS-Wert. Während die Stoffmengenanteile von heterogen synthetisierten Celluloseethern gut mit den berechneten Werten übereinstimmen,^[80f] weichen die Anteile der durch induzierte Phasenseparation hergestellten Proben von diesem Modell

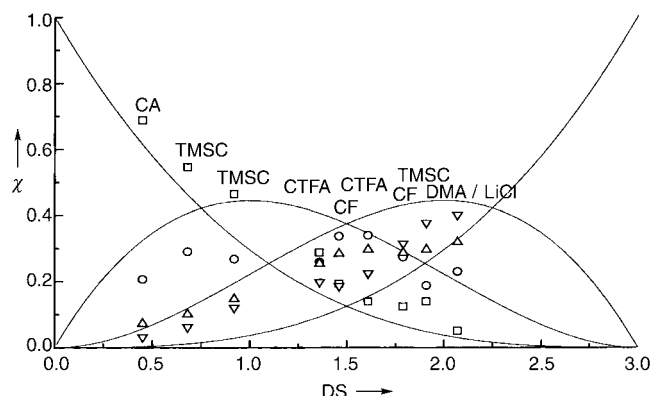


Abbildung 9. Stoffmengenanteile χ von Glucose (○), Mono-O-carboxymethylglucosen (□), Di-O-carboxymethylglucosen (△) und 2,3,6-Tri-O-carboxymethylglucose (▽) in hydrolysierten Carboxymethylcellulose-Proben als Funktion des mit HPLC ermittelten Substitutionsgrades (DS). Die Polymere wurden durch induzierte Phasenseparation ausgehend von Celluloseacetat (CA), Trimethylsilylcellulose (TMSC), Cellulose-trifluoroacetat (CTFA), Celluloseformiat (CF) und Cellulose gelöst in DMA/LiCl synthetisiert.^[80a]

ab. Dabei ist der Anteil an unsubstituierten und trisubstituierten AGUs unverhältnismäßig hoch. Das daraus abgeleitete blockartige Funktionalitätsmuster wird auch durch die neuen Eigenschaftsbilder dieser Produkte charakterisiert. Die partiellen DS-Werte an den Positionen 2, 3 und 6 der Carboxymethylcellulosen lassen sich aus den ¹H-NMR-Spektren der durch Kettenabbau erhaltenen Carboxymethylglucosen berechnen.^[80f]

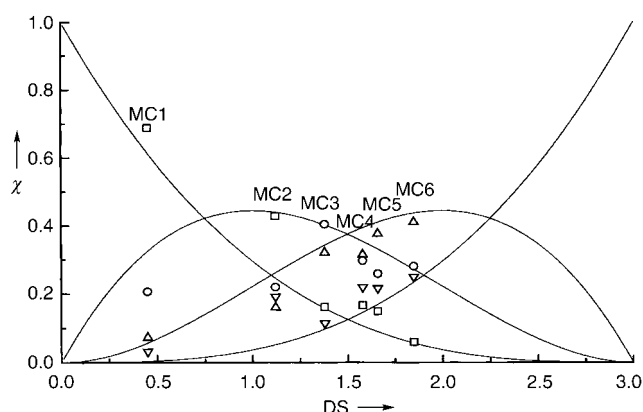


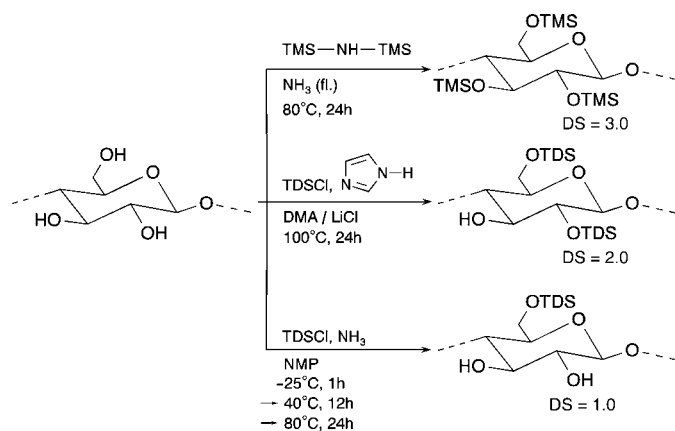
Abbildung 10. Stoffmengenanteile χ von Glucose (○), Mono-O-methylglucosen (□), Di-O-methylglucosen (△) und 2,3,6-Tri-O-methylglucose (▽) in hydrolysierten Methylcellulose(MC)-Proben als Funktion des mit HPLC ermittelten Substitutionsgrades (DS).^[80a]

3.2.3. Silylcellulosen

Die Silylierung polar-protischer Gruppen wie -OH mit Chlorsilanen oder Silazanen führt zu Silylethern, die sich durch deutlich erhöhte thermische Stabilität, Lipophilie und das Aufheben von Wasserstoffbrücken auszeichnen. Aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Silylether mit Säuren oder Nucleophilen dienen sie als selektive Schutzgruppen in der organischen Synthese.^[85] Das Einführen von Silylgruppen und die Eigenschaften von Silylethern sind daher in der Kohlenhydrat- und Polysaccharidchemie sehr attraktiv.

Die Silylierung von Cellulose ist seit etwa 50 Jahren bekannt.^[86] Sie erwies sich als geeigneter Weg, um Silylcellulosen zum Aufbau supramolekularer Strukturen herzustellen (Abschnitt 3.3.1) und um bei regioselektiven Synthesen mit siliciumhaltigen Schutzgruppen zwischen den drei OH-Gruppen der AGU zu differenzieren.^[87, 88]

Wie Schema 6 zeigt, ergibt die Trimethylsilylierung mit Hexamethyldisilazan (HMDS) in flüssigem Ammoniak eine vollständige Umsetzung aller Hydroxygruppen unter Bildung von 2,3,6-Tri-O-trimethylsilylcellulose mit einem DS-Wert von 3.0.^[89] Die Aktivierung der Cellulose mit flüssigem

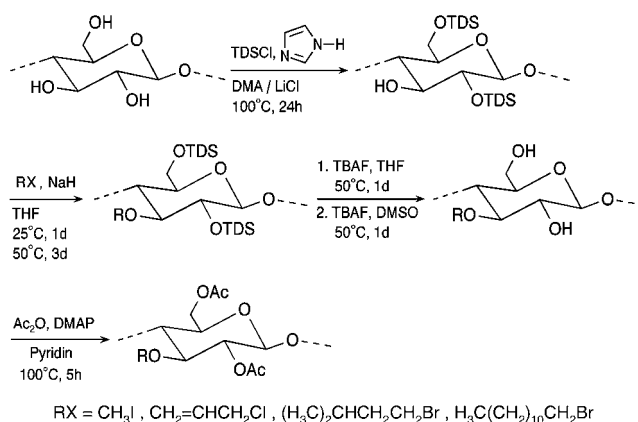


Schema 6. Differenzierte Reaktivität der Hydroxygruppen von Cellulose bei der Silylierung.

Ammoniak erfordert etwa 30 min. Dabei erreicht die Zugänglichkeit der OH-Gruppen ein solches Ausmaß, dass die Geschwindigkeit der Silylierung (mit Saccharin als Katalysator)^[88b,c] bis zu Umsätzen von 50 % einer Kinetik 1. Ordnung folgt, obwohl die Reaktion an der suspendierten Cellulose heterogen abläuft. Während der Silylierung und auch der im Folgenden beschriebenen Desilylierungsreaktionen erfolgt kein Abbau der Cellulosekette.^[88]

Werden die OH-Gruppen durch Lösen des Polymers in DMA/LiCl zugänglich gemacht (homogene Reaktion), und wird in Gegenwart von Imidazol gearbeitet, so führt das großvolumige Silylierungsmittel Thexyldimethylchlorsilan (TDSCI) zu vollständiger 6-O- und 2-O-Silylierung (DS-Wert 2.0), d. h., die primäre und die reaktivste sekundäre OH-Gruppe werden umgesetzt.^[90] Startet die Silyletherbildung mit dem gleichen Reagens in einer Cellulosesuspension in aprotisch-dipolaren Medien (z. B. in *N*-Methylpyrrolidon, NMP), die gasförmiges Ammoniak enthalten, dann wird unter Silylierung aller primären 6-OH-Gruppen und nach Verdampfen des Ammoniaks bei etwa 40°C ein Lösungszustand dieser Silylcellulose erreicht, der auch bei großem Reagensüberschuss, erhöhter Temperatur und sehr langen Reaktionszeiten keine weitere Umsetzung an den sekundären Hydroxygruppen zulässt.^[88a]

Die Strukturaufklärung der regioselektiv substituierten Silylcellulosen gelingt vor allem durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie nach Methylierung aller freien OH-Gruppen, kompletter Desilylierung und Acetylierung aller dabei gebildeten OH-Funktionen (Schema 7)^[88a] oder in



Schema 7. Synthese von 3-O-Ethern der Cellulose über 2,6-Di-O-thexyldimethylsilylcellulose.

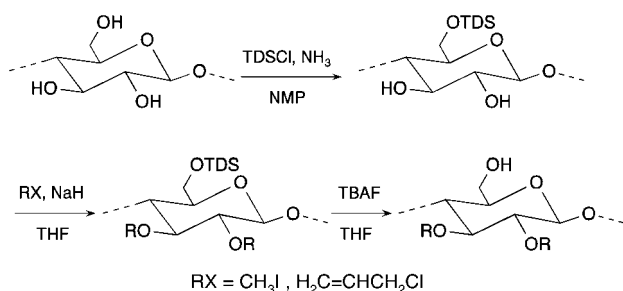
vereinfachter Weise durch nachträgliche Acetylierung der bei der Silylierung nicht umgesetzten Hydroxygruppen.

Durch diese aufwändige Probenvorbereitung wird eine deutlich verbesserte Auflösung der Spektren erreicht. Auf diese Weise konnte die Struktur von 2,6-Di-O-TDS-cellulose durch NMR-Spektroskopie von 2,6-Di-O-acetyl-3-O-methylcellulose ermittelt werden, und die von 6-O-TDS-cellulose über 2,3-Di-O-acetyl-6-O-TDS-cellulose. Eine exakte Korrelation zwischen den Signalen und den Protonen der AGU ergibt sich mithilfe der Crosspeaks. Die Tieffeldverschiebungen der Signale von H-2 (4.94 ppm) und H-3 (4.58 ppm)

belegen die nachfolgende Acetylierung der sekundären OH-Gruppen. Die Methylenprotonen der AGU zeigen eine typische Hochfeldverschiebung von H-6a (3.64 ppm) und H-6b (3.14 ppm) als Ergebnis der 6-O-Silylierung.^[88a]

Parallel dazu wurde eine Permethylierungsanalyse unter Kettenabbau der methylierten Proben mit wässriger Trifluoressigsäure und HPLC-Analytik der Methylglucosen vorgenommen.^[91] Als sehr nützlich und zuverlässig hat es sich darüber hinaus erwiesen, den Siliciumgehalt klassisch durch Elementaranalyse in Form von SiO₂ zu bestimmen.

Durch Desilylierung der Cellulosesilylether entstehen entweder vollständig desilylierte Regenerat-Cellulosen (Filme, Partikel, Fäden), partiell silylierte Cellulosen mit alternativer Verteilung der Silylgruppen^[89b,c] oder regioselektiv aufgebaute Cellulosederivate bei Anwendung der Schutzgruppentechnik.^[90] Typische Beispiele sind die Synthese von 3- und 2,3-Alkylethern der Cellulose (Schema 7 und 8).



Schema 8. Synthese von 2,3-Di-O-alkylcellulosen unter Anwendung von Schutzgruppentechniken.

Die Struktur dieser regioselektiv funktionalisierten Cellulosen lässt sich durch ¹³C-NMR-Spektroskopie (Abbildung 11), zweidimensionale ¹H/¹H- und ¹H/¹³C-Techniken (Abbildung 12) und COSY-DQF-Spektren (Abbildung 13) aufklären. Für die ¹H-NMR-Spektroskopie ist es erforderlich, die freien OH-Gruppen zu acylieren.

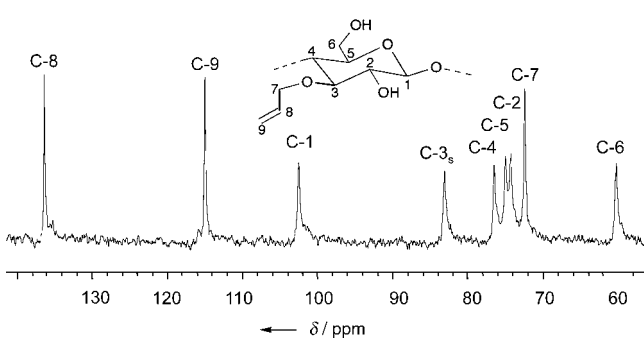


Abbildung 11. ¹³C-NMR-Spektrum von 3-O-Allylcellulose in [D₆]DMSO bei 60 °C.^[90]

Regulär selektiv funktionalisierte Cellulosen sind für neue Erkenntnisse zur Löslichkeit und zur Lösungsstruktur von Cellulosederivaten von Bedeutung. Anhand aliphatischer 3-O-Celluloseether mit unterschiedlicher Länge der Alkylreste konnte gezeigt werden, dass kurze Alkylreste (z.B.

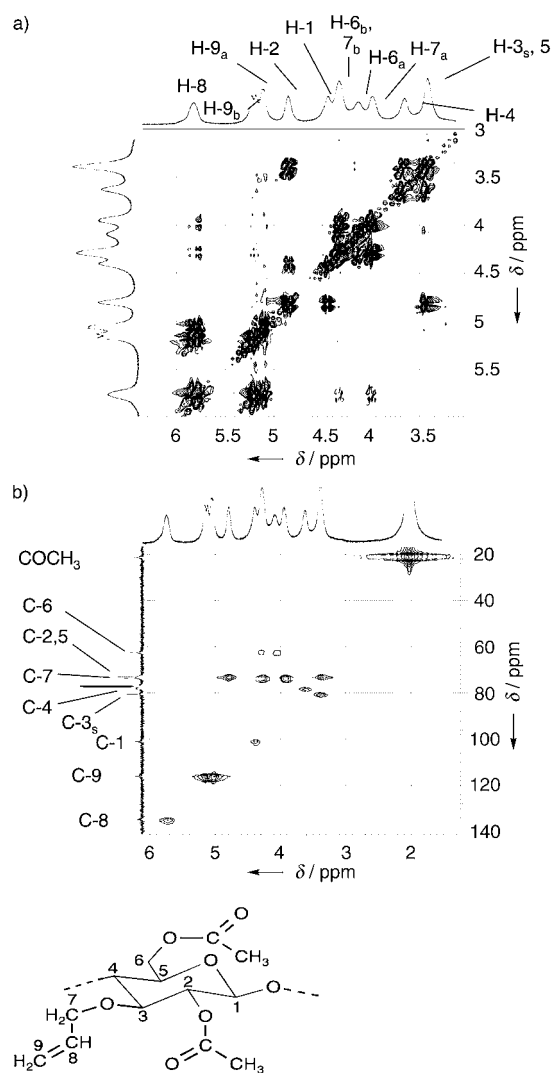


Abbildung 12. a) ¹H/¹H-NMR-Spektrum und b) ¹H/¹³C-HMQC-Spektrum von 3-O-Allyl-2,6-di-O-acetylcellulose in CDCl₃ bei 40 °C.^[90]

Pentyl) am kettensteifen Celluloserückgrat zu Unlöslichkeit führen, lange Alkylreste (z.B. Dodecyl) dagegen molekular lösliche Produkte ergeben. Zusammen mit weiteren Befunden sprechen diese Resultate dafür, dass entropische Effekte die Löslichkeit weit stärker bestimmen als die bei der bisherigen Interpretation der Solvation betrachteten enthalpischen Wirkungen.^[39, 40, 76]

3.2.4. Cellulosesulfonate

Die Synthese von Organosulfonsäureestern (Sulfonaten) durch einfache Veresterung der OH-Gruppen der Cellulose mit den entsprechenden Sulfonsäurechloriden oder -anhydriden ist ein effektiver Weg, um, im Unterschied zu allen bisherigen wichtigen Cellulosederivaten, nucleofuge Gruppen an der Cellulose anzubringen. Die Cellulosesulfonate machen so ein breites Spektrum von substituierten Produkten zugänglich, das mit den Methoden der üblichen „O-Chemie“ der Cellulose (Angriff des O-Donors der OH-Gruppen auf Elektrophile) nicht erreichbar ist. Darüber hinaus zeigen sie

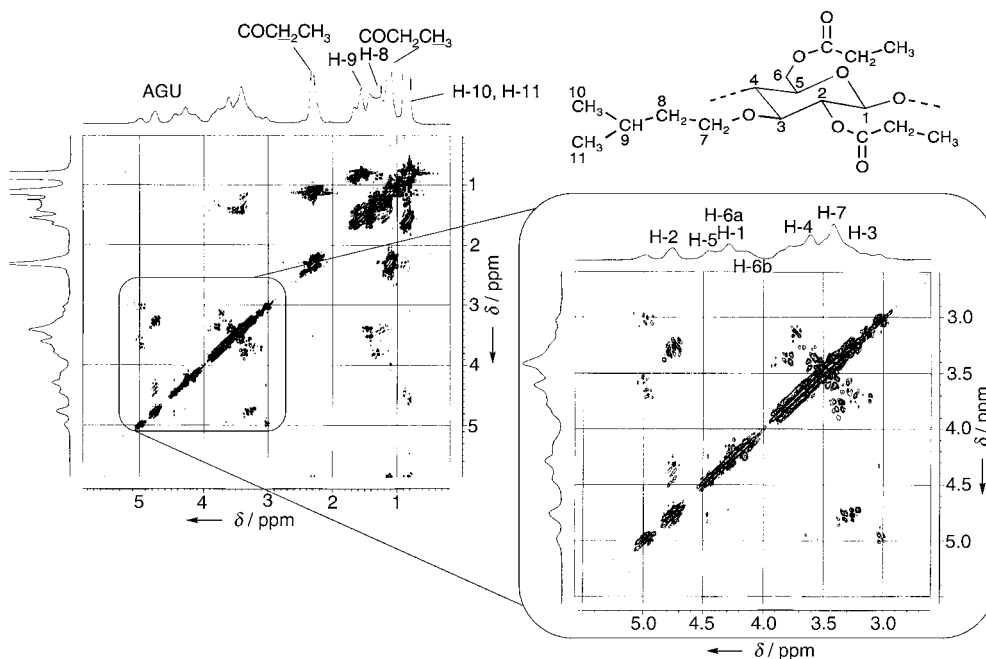


Abbildung 13. COSY-DQF-Spektrum von 3-O-Isopentyl-2,6-di-O-propionylcellulose in CDCl_3 bei 40°C .

selbst interessante Polymer- und Materialeigenschaften, die neue Anwendungsfelder eröffnen.^[92]

Die am häufigsten hergestellten und verwendeten Cellulosesulfonate sind die *p*-Toluolsulfonate (Tosylate) gefolgt von Methansulfonaten (Mesylaten), *p*-Brombenzolsulfonaten (Brosylaten) und Trifluormethansulfonaten (Triflaten). Der aktuelle Kenntnisstand zu Synthese, Eigenschaften und Folgereaktionen der Cellulosesulfonate ist Gegenstand einer Übersicht.^[93]

Die Synthese von Cellulosesulfonaten (Schema 9) erfolgte zunächst in Suspension (heterogen). In Lösungen der Cellulose in DMA/LiCl gelingt die homogene Veresterung. Dabei kann die Herstellung von Cellulosesetysylat so optimiert werden, dass der DS-Wert gesteuert und von Nebenprodukten freie Polymere entstehen. Bei Temperaturen von $+7^\circ\text{C}$ lässt sich z.B. mit Tosylchlorid in Gegenwart von Triethylamin ein Cellulosesetysylat mit einem DS-Wert von maximal 2.3 synthetisieren, der über das Molverhältnis Tosylchlorid/AGU der Cellulose auch gesteuert werden kann. Beispiele für wich-

nen wurden durch ein gezieltes Strukturdesign ausgehend von Cellulosesetysylaten erhalten. In einem typischen Beispiel wurde dazu Cellulosesetysylat (DS 2.3) mit 1,4-Phenylendiamin (PDA) in DMSO bei 100°C in Gegenwart von TEA umgesetzt (Schema 11).^[94]

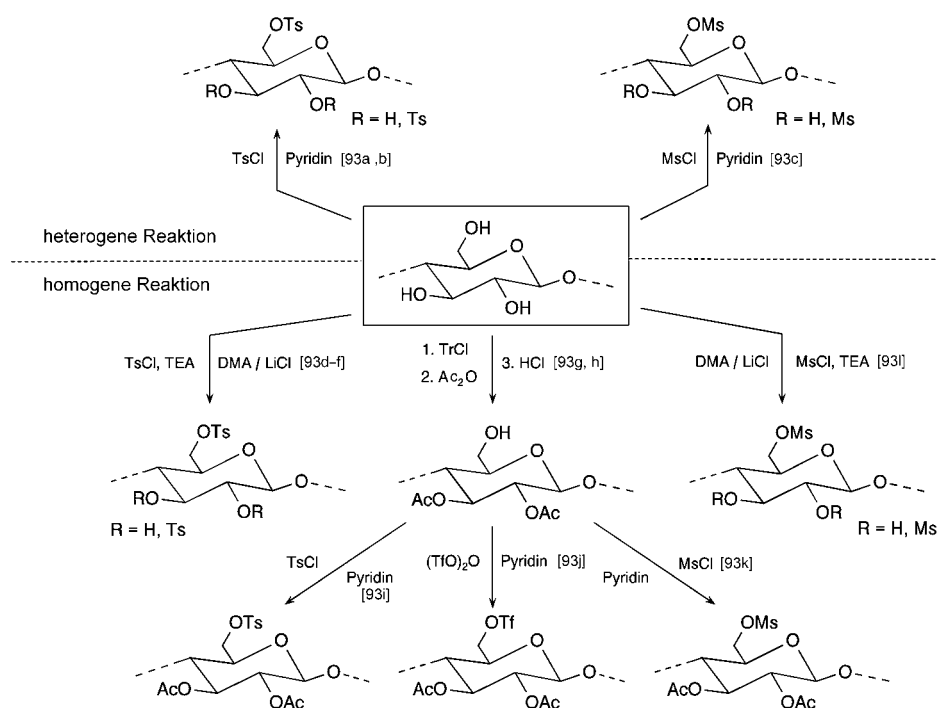
Um in homogener Lösung die $\text{S}_\text{N}2$ -Alkylierung nur einer der Aminogruppen des PDA zu gewährleisten und so farblose Produkte zu erhalten, wurde mit einem Molverhältnis PDA/

tige Folgereaktionen von Cellulosesetysylat zeigt Schema 10.

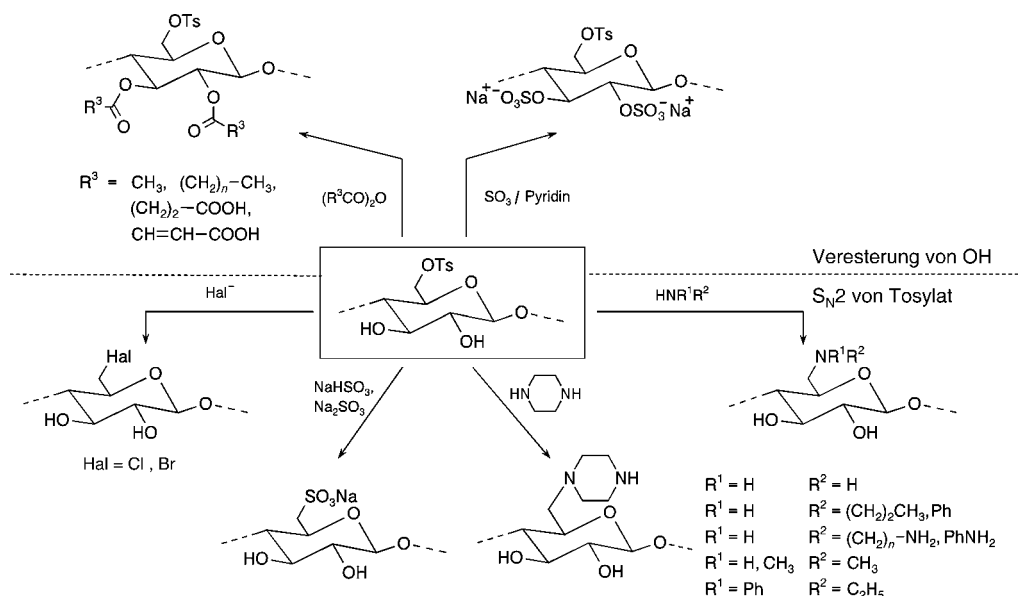
3.2.5. Aminocellulosen

Unter dem Begriff Aminocellulosen werden im Folgenden Aminodesoxyderivate verstanden, die im Unterschied zu den bekannten aminogruppenhaltigen Celluloseestern und -ethern^[21a] die Stickstoff-Funktion direkt am Celluloseskelett tragen. Typische Ausgangsstoffe für die Synthese der Aminodesoxycellulosen sind die entsprechenden Halogen-derivate und Sulfonate.

Cellulosederivate mit Amino-Ankergruppen zur Immobilisierung von Enzymen und anderen Proteinen



Schema 9. Synthesewege für Cellulosesulfonate.^[93]



Schema 10. Folgereaktionen von Cellulosesylat.^[93]

werden (Schema 12).^[97] Aminocellulose-Carbani-
late aus 1,2-Diamino-
ethan und 1,4-Diamino-
butan mit DS_{Amin} -Werten
< 0.4 sind z. B. in DMA
und DMSO, die entspre-
chenden 2,3-Methoxyde-
rivate in Wasser, Ethanol
und DMSO löslich. Ab-
bildung 15 zeigt ein typi-
sches ^{13}C -NMR-Spek-
trum von 6-(4-Aminobu-
tyl)-6-desoxy-2,3-di-*O*-
methyl-aminocellulose in
 D_2O unter (b) im Ver-
gleich zum Spektrum des
Ausgangstosylats unter
(a).

Die aus diesen Lösungen gebildeten Filme

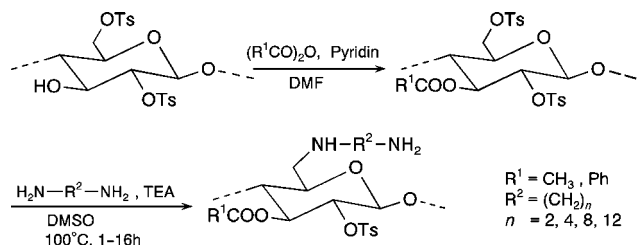


Schema 11. Synthese von PDA-Cellulose durch Reaktion von Cellulose-tosylat mit 1,4-Phenylendiamin (PDA).

AGU von 9:1 gearbeitet, wobei PDA-Cellulose mit DS_{PDA} 0.75 und DS_{Tosylat} 1.30 entsteht. Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ergibt sich, dass die Umsetzung am 6-Tosylat des Ausgangspolymers erfolgt. Die verbleibenden sekundären Tosylatreste begünstigen die Löslichkeit und Filmbildung des Produktes.

Die PDA-Cellulosen sind geeignete polymere Träger für die Immobilisierung von Enzymen, z.B. durch Glutaraldehyd, Diazokupplung oder Ascorbinsäure, und zur kombinierten Fixierung von redoxaktiven Farbstoffen durch oxidative Kupplung (Abbildung 14). Das Potenzial von PDA-Cellulosefilmen wurde anhand der Immobilisierung von Oxidoreduktasen wie Glucoseoxidase, Peroxidase und Lactatoxidase untersucht. Hohe Enzymaktivitäten von 206 mU cm^{-2} konnten z.B. bei der Immobilisierung von Peroxidase mit Glutaraldehyd erzielt werden.^[95] Diese Eigenschaften der PDA-Cellulosen haben umfassende Untersuchungen zur ihrer Verwendung als polymere Trägermaterialien in faseroptischen Biosensoren ausgelöst.^[96]

Auf vergleichbare Weise können durch S_N2-Reaktion von Cellulosesoylat-Derivaten (2,3-Benzoat, 2,3-Carbanilat, 2,3-Methylether) mit Diaminoalkanen H₂N(CH₂)_nNH₂ (*n* = 2, 4, 8, 12) aliphatische Diaminreste in Cellulose eingeführt



Schema 12. Aminocellulosen aus aliphatischen Diaminen und Cellulosesylat.

sind zur Enzymimmobilisierung geeignet. So wird Glucose-oxidase an ein Aminocellulose-Carbanilat ($DS_{\text{Aminobutyl}}$ 0,49, $DS_{\text{Carbanilat}}$ 0,58, DS_{Tosylat} 0,08) mit einer Aktivität von 205 mU cm^{-2} immobilisiert, wobei Benzochinon als Immobilisierungsreagens fungiert.^[97] Aminocellulosen araliphati-

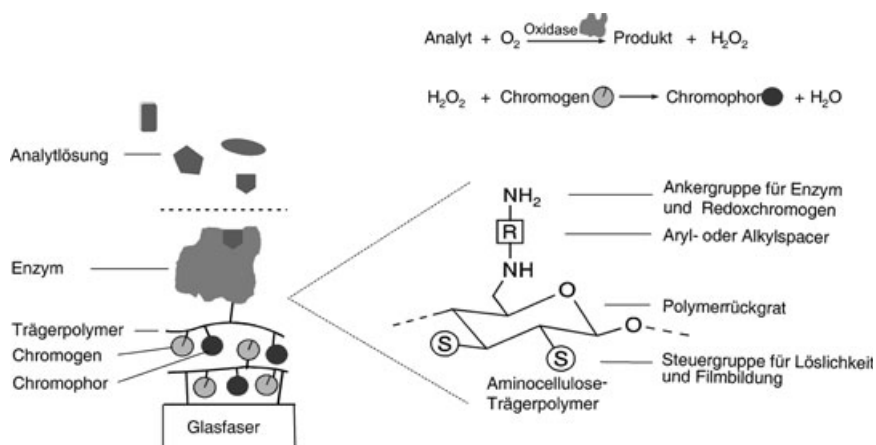


Abbildung 14. Bauprinzip eines Enzymsensors und Strukturelemente des Aminocellulose-Trägerpolymers.

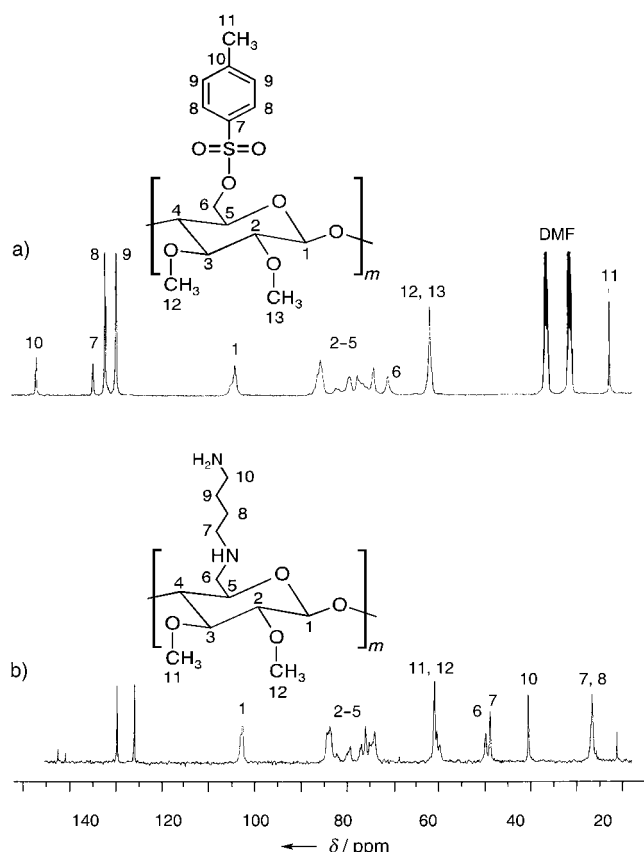
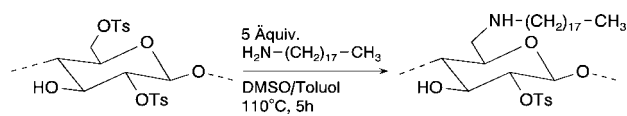


Abbildung 15. ^{13}C -NMR-Spektren von a) 2,3-Di-O-methyl-6-O-tosylcellulose in $[\text{D}_7]\text{DMF}$ und b) von 6-(4-Aminobutyl)-6-desoxy-2,3-di-O-methylaminocellulose in D_2O .^[97]

scher Diamine wurden ebenfalls als Träger zur Immobilisierung von Enzymen verwendet.^[98]

Die Synthese von Aminocellulosen ausgehend von aliphatischen Monoaminen ist – wie die folgenden Beispiele zeigen – seit längerem bekannt. Nach ersten Arbeiten im Zeitraum von 1978–1980^[99a,b] wurde die Umsetzung von Celluloseosylaten mit Monoaminen systematisch untersucht.^[99c–e] Fragestellungen waren vor allem das Vermeiden von Vernetzungsreaktionen durch mehrfache Umsetzung am Amin, der Umfang von Aminolysereaktionen am Toluolsulfonsäureester unter Rückbildung von OH-Gruppen sowie der selektive Umsatz von primären und sekundären Tosylatgruppen. Unter homogenen Reaktionsbedingungen hergestellte Tosylcellulose mit DS-Werten von 0.1–1.1 wurde mit Methylamin zu entsprechender Methylaminocellulose mit vergleichbaren Substitutionsgraden umgesetzt. Diese Cellulosederivate sollen als Adsorbentien für die extrakorporale Blutreinigung dienen.^[99f] Langkettige aliphatische Amine lassen sich gleichfalls auf diesem Wege einführen (Schema 13).^[100]



Schema 13. Synthese von 6-(N-Octadecylamino)-6-desoxy-cellulose-tosylat.

3.3. Supramolekulare Architekturen

Die letzten 10 Jahre der Celluloseforschung waren auch durch expandierende Aktivitäten zum supramolekularen Strukturdesign von Cellulosederivaten geprägt. Als molekulare Basis spielen dabei regioselektiv funktionalisierte Cellulosen eine wichtige Rolle. Präparativ und applikativ orientierte Arbeiten führten z.B. zu kolloidalen Überstrukturen durch Anwendung selektiv topochemischer Reaktionen an Kristalliten aus säurekatalysiert-hydrolytisch abgebauter Cellulose^[101] sowie zu ultradünnen Schichten phosphorylierter Cellulosederivate auf Metalloberflächen.^[102] Die folgenden Beispiele sollen weitere Wege zum Aufbau supramolekularer Cellulosearchitekturen und deren Eigenschaften veranschaulichen.

3.3.1. Hair-Rod-Nanokomposite

Ultradünne Mono- und Multischichtsysteme hoher Ordnung lassen sich durch Langmuir-Blodgett-Technik aus Isopentylcellulose (DS 2.9), [5-(9-Anthrylmethoxy)pentyl]isopentylcellulose (DS_{Isopentyl} 2.8, DS_{Anthryl} 0.1), Fumarat-modifizierter Isopentylcellulose oder Trimethylsilylcellulosen (DS > 2.5) aufbauen (Abbildung 16).^[103]

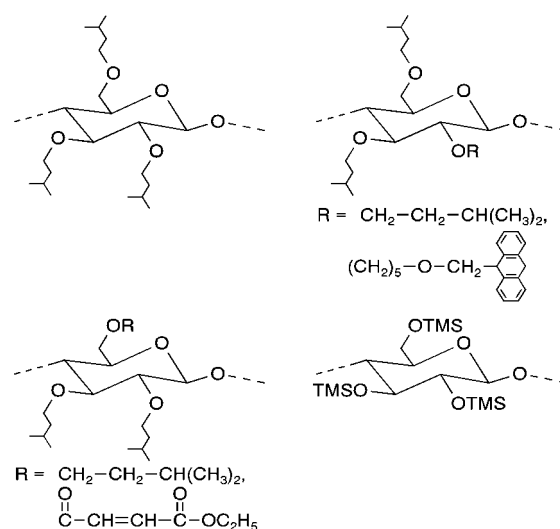


Abbildung 16. Typische Hair-Rod-Celluloseether zum Aufbau von nanostrukturierten Schichten.

Die Architektur dieser Schichten ist am besten durch die Einbettung von molekularen Stäbchen – hier des Cellulose-Polymerückgrats – in die Matrix der Seitengruppensegmente (Ethersubstituenten) zu beschreiben (Hair-Rod-Polymere). Durch Folgereaktionen (Photovernetzung, Cycloaddition) oder Bildung von Regeneratcellulose durch saure Hydrolyse der TMS-Cellulose-Schichten entstehen dreidimensionale Netzwerke bzw. ultradünne Celluloseschichten.^[104] Letztere sind als unlösliche und stabile hydrophile Filme zur Adsorption von Farbstoffen sowie von synthetischen und biogenen Polymeren von Bedeutung. Durch nachträgliche Einführung von Succinat-Gruppen in die Cellulosefilme lässt sich dieses

Verhalten weiter verstärken.^[105] Ultradünne Celluloseschichten werden damit zu sehr guten Substraten für diagnostische und analytische Zwecke. Entsprechende zweidimensionale Cellulosearchitekturen dienen zum gezielten Aufbau strukturierter ultradünner Peptidschichten mit Verwendung in neurophysiologischen Wachstumsstudien.^[106]

3.3.2. NTA-Cellulosefilme zur Proteinfixierung

Bei Untersuchungen zur Wechselwirkung von Cellulose und Cellulosederivaten mit Proteinen gelang es, Nitrilotriessigsäure(NTA)-Gruppen kovalent an Cellulose zu binden.^[107a] Die NTA-Cellulose bildet aus DMSO-Lösungen dünne Filme auf Glaträgern, die bei Inkubation mit wässriger NiSO_4 -Lösung eine 1:1-Bindung des Nickels am NTA-Substituenten ermöglichen. Werden diese Filme mit Lösungen eines histidin- und fluoreszenzmarkierten Modellproteins versetzt und nicht gebundene Proteine ausgewaschen, so lässt sich durch inverse Mikroskopie belegen, dass das Protein spezifisch an die Ni-NTA-Gruppen der Cellulose fixiert wird. Es ist durch Behandlung mit 1M Imidazol-Lösung wieder abspaltbar.

Abbildung 17 zeigt das Aufbauprinzip des Cellulose-Protein-Komplexes, bei dem zwei Histidin-Struktureinheiten mit dem NTA-modifizierten Cellulosefilm über ein Ni^{2+} -Ion

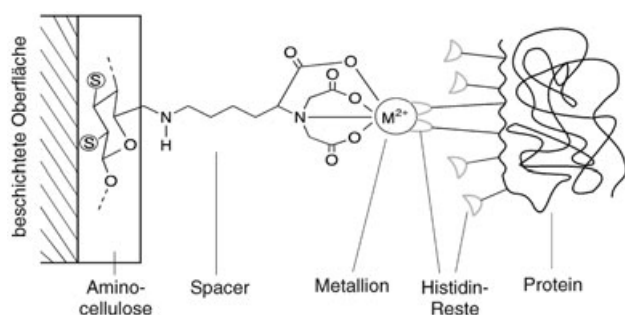
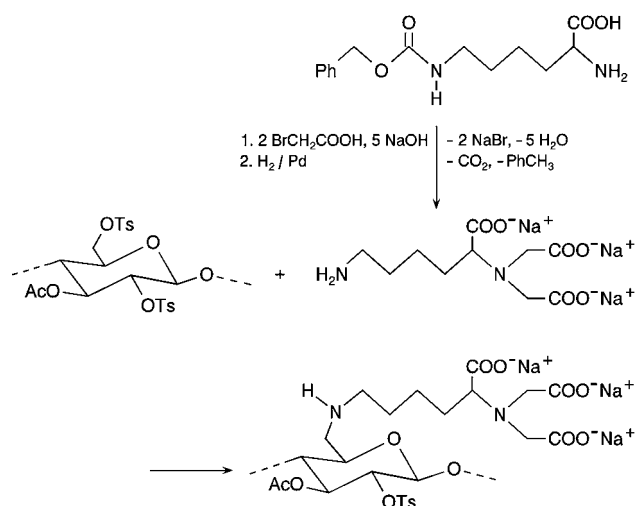


Abbildung 17. Prinzip der Immobilisierung von histidin- und fluoreszenzmarkierten Proteinen an Nitrilotriessigsäure-modifizierte Amino-cellulose-Filme über Metallkomplexe ($\text{M} = \text{Ni}$, S = Steuergruppe für Löslichkeit und Filmbildung).

verbunden sind. Zur Synthese des Cellulosesträgers wurde Cellulose (DP 800) in DMA/ LiCl gelöst und mit Tosylchlorid in Gegenwart von Triethylamin tosyliert (DS 1.2–2.0). Zur Einführung der NTA-Gruppen konnte ein entsprechendes H_2N -terminales Derivat aufgebaut werden. Ausgehend von N_ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-lysin wurde N_α -dicarboxymethyliert, die N_ϵ -Schutzgruppe entfernt und mit Trimethylchlorsilan in Toluol in Gegenwart von Triethylamin persilyliert (Abtrennung von Nebenprodukten, Verbesserung der folgenden $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion). Durch Umsetzung mit dem Celluloseosylat in einer DMSO/Toluol-Mischung entstand bei 90 °C in 24 h das Nitrilotriessigsäure-Derivat (Schema 14).

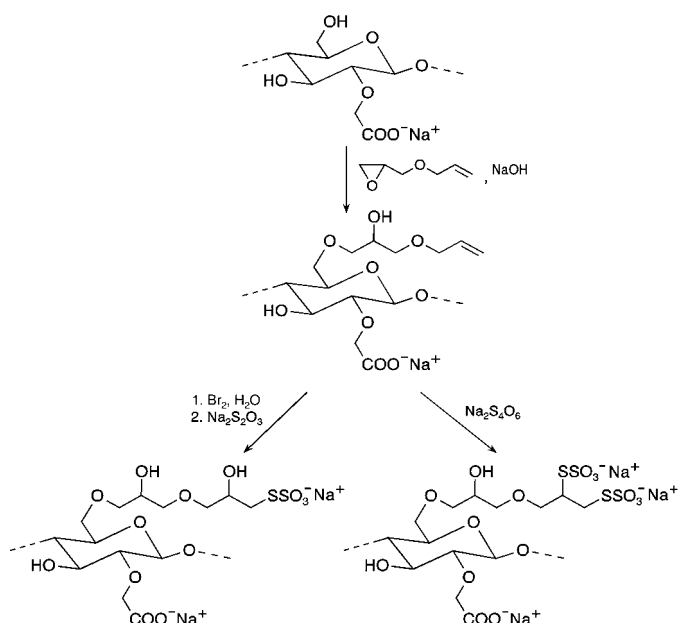
Das His_6 - (sechs Histidineinheiten) und fluoreszenzmarkierte Modellprotein wurde entsprechend synthetisiert.^[107b]



Schema 14. Synthese von Nitrilotriessigsäure(NTA)-modifizierter Aminocellulose.

3.3.3. Monoschichten reaktiver Cellulosederivate

Durch Addition von Tetrathionat an 6-O-(3-Allyloxy-2-hydroxy)propylcellulose entstehen wasserlösliche Thiosulfate der Cellulose, die auf Goldoberflächen durch Chemisorption dichte Monoschichten der Dicke $4 \pm 1 \text{ nm}$ bilden.^[108] Diese wurden unter anderem mittels Ellipsometrie, AFM, FTIR- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie Kontaktwinkelmessungen untersucht. Dabei ergab sich, dass die Thiosulfatgruppen homolytisch gespalten und über die Thio-radikale stabile Goldthiolat-Ankergruppen gebildet werden. Die Wechselwirkung der so an Goldoberflächen immobilisierten Cellulosederivate mit Proteinen wurde untersucht. In diesen Arbeiten ließen sich auch Cellulosethiosulfate wasserlöslicher Carboxymethylcellulosen einbeziehen (Schema 15).

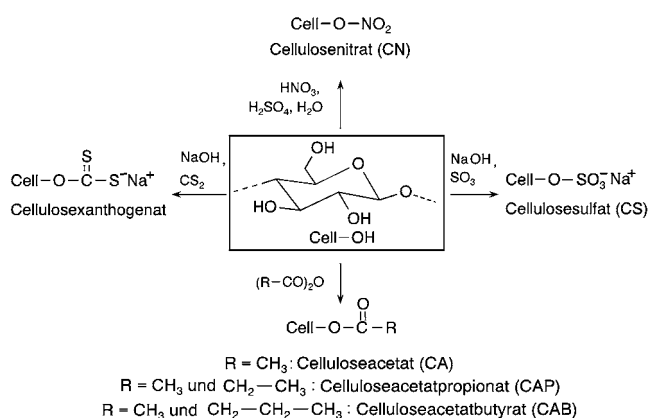


Schema 15. Synthese von Thiosulfaten der Carboxymethylcellulose (CMC).

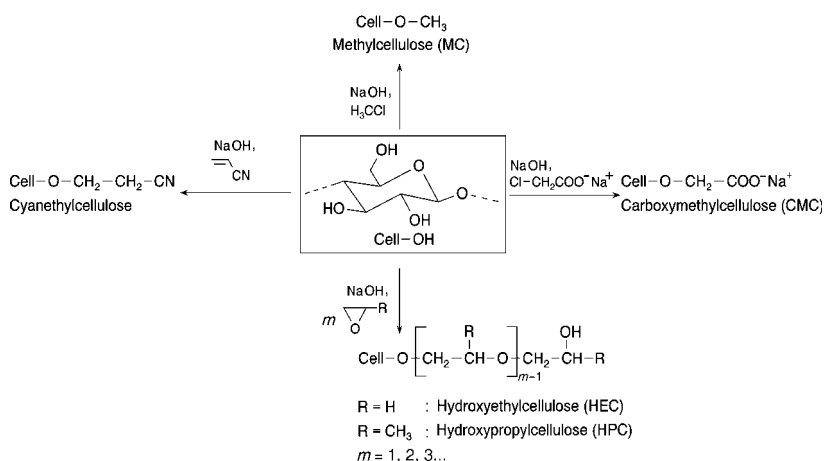
Insgesamt wurde gezeigt, dass selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) von Cellulosederivaten mit reaktiven Gruppen schnell und in einheitlicher Qualität herstellbar sind und mit nur geringem Anteil an unspezifischen Wechselwirkungen direkt und mit kontrollierter Dichte Biomoleküle binden. Damit sind sie eine geeignete Plattform zum Studium von molekularer Erkennung an Oberflächen und zum Aufbau von Biosensoren.

4. Innovative kommerzielle Ester und Ether der Cellulose

Celluloseester anorganischer und organischer Säuren (Schema 16) sowie Celluloseether (Schema 17) waren die Wegbereiter der Cellulosechemie und sind bis heute die



Schema 16. Typische technische Celluloseester.



Schema 17. Beispiele für kommerzielle Celluloseether.

wichtigsten technischen Derivate der Cellulose.^[4,21a,d,109] Dabei ist die gegenwärtige Entwicklung auf ein vertieftes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die bessere Anpassung dieser Celluloseprodukte an spezifische und neue Anwendungen sowie aus ökonomischer und ökologischer Sicht auf die Verminderung des Einsatzes von Chemi-

kalien gerichtet. Kontinuierliche Investitionen in die Verbesserung der technischen Synthesen (Pilot- und Produktionsanlagen), in eine anspruchsvolle Analytik und in verbesserte Prüfverfahren bestimmen diese Entwicklung.

4.1. Fortschritte bei der Entwicklung und Anwendung von Celluloseestern^[110a]

4.1.1. Beschichtungen und Systeme für kontrollierte Freisetzung

Materialien wie Metall, Kunststoff, Holz, Papier und Leder werden zum Schutz und zur Eigenschaftsverbesserung häufig mit Polymeren beschichtet (coating). Die wichtigsten klassischen und lösungsmittelbasierten Celluloseester der Coating-Industrie sind Celluloseacetat (CA), Celluloseacetatpropionat (CAP) und Celluloseacetatbutyrat (CAB).

Um den Anteil organischer Lösungsmittel in den Beschichtungssystemen zu verringern, wurden in den letzten Jahren zunehmend Coatings mit hohem Feststoffanteil, wasserbasierte Coatings, Pulverbeschichtungen und lichterhärten Polymere als Schlüsselemente neuer Technologien entwickelt, die jetzt auch den Anforderungen an kommerzielle Produkte genügen. Angesichts der Richtlinie der EU für flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs) geraten lösungsmittelbasierte Lacke unter besonderen Druck. Am Beispiel der Nitrocellulose (NC)-Lacke wird darauf gesetzt, durch Erarbeitung eines Lösungsmittelmanagements die Lösungsmittellackierung auch mit der EU-Verordnung als leistungsfähige Alternative zu erhalten.^[111a]

Zur Entwicklung der wasserbasierten Celluloseester-Coatings wurden unterschiedliche Konzepte verfolgt. Zu nennen sind das Verwenden konventioneller sowie ausgeprägt hydroxygruppenhaltiger Ester in Wasser und das Einführen von

Carboxygruppen durch radikalische Pfcopolymerisation,^[112] Acylieren mit Dicarbonsäureanhydriden und Verestern von Carboxymethylcellulose (Tabelle 3). Da die komplexen Strukturen dieser kommerziellen Produkte häufig nicht vollständig aufzuklären sind, werden die funktionellen Gruppen ohne Angabe der Verteilung am Polymer aufgeführt. Zur Produktbeschreibung dienen die DS-Werte der verschiedenen Reste. Ein Celluloseacetatbutyratsuccinat wird so z.B. durch $\text{DS}_{\text{Acetat}}$ 0.09, $\text{DS}_{\text{Butyrat}}$ 1.94, DS_{OH} 0.58 und $\text{DS}_{\text{Succinat}}$ 0.38 charakterisiert. Lichthärtende Coatings entstehen aus den klassischen Celluloseestern durch Einführung polymerisationsfähiger und vernetzbarer Gruppen (Tabelle 3).

Im Bereich von Systemen zur kontrollierten Freisetzung (controlled release systems) nehmen Celluloseester wegen ihrer etablierten Prozess- und Applikationssicherheit, chemischen Modifizierbarkeit und guten Handhabbarkeit eine herausragende Position ein.^[110a] Auf der Grundlage solcher Materialien wurden neue Systeme als darmlösliche Coatings, hydrophobe Matrices und semipermeable Membranen für Anwendungen in der Pharmazie, Landwirtschaft und Kosmetik entwickelt.

Tabelle 3: Beispiele für wasserbasierte und lighthärtende Celluloseester-Coatings.

Substrat	Reagens			Produkt, R in Cell-OR	
Celluloseacetatpropionat (CAP)		H	H ₃ CCO	H ₃ CCH ₂ CO	$\text{-(CH}_2\text{-CH(COOH))}_n$
Celluloseacetatbutyrat (CAB)		H	H ₃ CCO	H ₃ CCH ₂ CH ₂ CO	OCCH ₂ CH ₂ COOH
Celluloseacetat (CA)		H	H ₃ CCO		
Carboxymethylcellulose (CMC)	(H ₃ CCO) ₂ O, (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO) ₂ O	H	H ₃ CCO	H ₃ CCH ₂ CH ₂ CO	H ₂ CCOO ⁻ Na ⁺
Cellulosebutyratsuccinat (CB-SU)		H	H ₃ CCH ₂ CH ₂ CO	OCCH ₂ CH ₂ C(O)OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OC(O)CH=CH ₂	
Celluloseacetatpropionat (CAP)		H	H ₃ CCO	H ₃ CCH ₂ CO	OCNHCH ₂ CH ₂ OC(O)C(CH ₃)=CH ₂
Celluloseacetatpropionat (CAP)		H	H ₃ CCO	H ₃ CCH ₂ CO	OCCH=CHCOOH

4.1.2. Komposite, Filme, Membranen

Die seit der Herstellung und kommerziellen Anwendung von Celluloid klassische Applikation von Celluloseestern als thermoplastische Kunststoffe wird gegenwärtig intensiv zur Schaffung von Hochleistungsmaterialien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe vorangetrieben.^[110a] Schwerpunkte dabei sind die Herstellung langkettiger Celluloseester und der Aufbau von Blends mit anderen Polymeren. Breite Applikation finden Celluloseester in Kompositen und Laminaten als Binder, Füller oder Laminatschichten. In Kombination mit Naturfasern können sie als Komposite aus nachhaltigen Rohstoffen mit z.T. guter Bioabbaubarkeit dienen.

Celluloseester-Filme werden seit langem auch in großem Umfang als optische Medien genutzt, da sie bei leichter Zugänglichkeit sehr gute mechanische und optische Eigenschaften aufweisen.^[110a] Obwohl inzwischen andere Produkte mit günstigem Kosten/Nutzen-Verhältnis Teile der Celluloseester auf diesem Gebiet verdrängt haben, gilt vor allem Celluloseacetat wegen seiner exzellenten Eigenschaften nach wie vor als ausgezeichnetes Material für photographische Filme. Die Entwicklung der Flüssigkristalldisplays (LCDs) hat ebenfalls zu Innovationen auf diesem Gebiet geführt.

Eine weitere Domäne der Celluloseester sind Membranen und andere Trennmedien.^[110a] Cellulosenitrat und Celluloseacetat waren die ersten Materialien, aus denen brauchbare Membranen erzeugt werden konnten. Heute finden Celluloseester Anwendung in allen Techniken der Stofftrennung. Die Applikationsfelder umfassen die Wasserversorgung, die Lebensmittel- und Getränkeherstellung sowie Anwendungen in der Medizin und der biowissenschaftlichen Forschung. Sie überstreichen das gesamte Filtrationsspektrum von der Partikel-, Mikro- und Ultrafiltration bis hin zur Nano- und Hyperfiltration (Umkehrosmose).

Als Sorptionsmedien im weitesten Sinne gelten auch die Superabsorber, die sich bei Unlöslichkeit (erzielt durch Vernetzung) durch hohe Quell- und Wasserrückhaltewerte auszeichnen.^[110b]

4.2. Entwicklungen auf dem Gebiet der Celluloseether^[111]

Die Synthese von Celluloseethern ist ein wichtiges Feld der kommerziellen Cellulosederivatisierung. Zum ersten Mal wurde im Jahre 1905 die Herstellung von Methylcellulose (MC) beschrieben, gefolgt von weiteren nichtionischen Alkylethern der Cellulose 1912 und von Carboxymethylcellulose (CMC) und Hydroxyethylcellulose (HEC) ab 1920. Danach setzte auch die industrielle Produktion dieser bis heute wichtigsten Celluloseether ein.

Ihre herausragenden Eigenschaften sind gute Löslichkeit, hohe chemische Stabilität und toxische Unbedenklichkeit. Die besonders wichtige Wasserlöslichkeit kann in weiten Grenzen über die Konstitution und die Kombination der Etherreste sowie über den Substitutionsgrad und die Substituentenverteilung gesteuert werden. Angewendet werden Celluloseether in gelöstem oder hochgequollenem Zustand. Sie sind die dominanten Polymere auf zahlreichen Gebieten industrieller Nutzung und in Produkten des täglichen Lebens, wenn es um die Konsistenz wässriger Medien und wasserhaltiger Systeme geht.

Die technische Veretherung von Cellulose erfolgt in wässrig-alkalischen Medien, wo sie in hochgequollenem Zustand vorliegt. Dominant ist die O-Alkylierung mit Halogenalkanen nach Williamson, gefolgt von der Addition von Epoxiden und der Michael-Addition von Reagentien mit aktivierten Doppelbindungen. Schema 17 zeigt typische Beispiele.

Im Unterschied zu Methylcellulose, Carboxymethylcellulose und Hydroxyalkylcellulosen ist die kommerzielle Bedeutung von Cyanethylcellulose auf wenige spezielle Anwendungen beschränkt (Additiv in der Papier- und Textilindustrie, Herstellung von Membranen).

4.2.1. Celluloseether für Bohrtechnologien und Baustoffe^[11a]

Von großer Bedeutung ist der Zusatz von konsistenzregelnden Celluloseethern zu den Bohrlösungen der Erdöl-, Erdgas- und Brunnenbohrungen. Mit Celluloseethern versetzte Bohrlösungen halten das Gesteinsmehl in der Schwebe, kühlen den Bohrkopf und stabilisieren das Bohrloch.

Ein weiteres bedeutendes Kerngeschäft der Celluloseether betrifft den Baustoffmarkt, wo eine Vielzahl maßgeschneiderter Typen von Methylhydroxyethyl(MHEC)- und Methylhydroxypropylcellulosen (MHPC) die Rheologie und die Verarbeitbarkeit von Putzsystemen steuern. Als Additive, die dem Mörtel in 0,02–0,70 Gew.-% zugesetzt werden, bestreiten sie einen Marktanteil von etwa 90 %. Die Celluloseether ermöglichen den Silotransport und die maschinelle Verarbeitbarkeit von Trockenmörteln ebenso wie die effektive Handhabung von Gips-Handputzen und -spachtelmassen sowie von Fliesenklebern und Fugenfüllern. Dabei bestimmen sie den Wasseranspruch, das Wasserrückhaltevermögen und die Konsistenzentwicklung der Putzsysteme.

4.2.2. Pharma-, Kosmetik- und Lebensmittelmarkt^[11a]

In diesem anspruchsvollen Anwendungsgebiet spielt neben Carboxymethylcellulose vor allem hochreine Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) eine Rolle. HPMC bindet Wasser, zeichnet sich durch gute Frost/Tau-Stabilität aus, kontrolliert die Viskosität von Flüssigkeiten und ist geruchs- und geschmacksneutral. Bei Produkten dieser Art spielen Reinheit und dauerhafte Qualität eine überragende Rolle, die Herstellung muss GMP-Standards entsprechen.

Carboxymethylcellulose wird Getränken als Stabilisator zugesetzt. Bei Milcherzeugnissen sorgt sie dafür, dass Konsistenz, Textur und Haltbarkeit verbessert und zugesetzte Feststoffe in der Schwebe gehalten werden. Ebenso dient sie zur Stabilisierung von Getränken auf der Basis von Molke.

5. Regenerierte Cellulose: umweltfreundliche Technologien auf dem Vormarsch

5.1. Gegenwärtige Situation

Das mengenmäßig bedeutendste Segment der chemisch-technischen Verarbeitung der Cellulose bilden Produkte aus regenerierter Cellulose (man-made cellulose), zu denen in erster Linie Regeneratfasern, aber auch Folien, Membranen und Schwämme gehören. Als Produktionsverfahren dominiert heute noch mit einer Weltjahresproduktion von etwa 2,2 Mio t (2002) das mehr als 100 Jahre alte Viskoseverfahren,^[113] bei dem Chemiezellstoff mit CS₂ zu Cellulosexanthogenat als einem metastabilen Zwischenprodukt umgesetzt

wird. Das Xanthogenat ist in Natronlauge löslich und kann als viskose Lösung („Viskose“) in einem Nassverfahren verformt werden. Nach der Fällung des Verformungsproduktes wird der Substituent abgespalten und weitgehend reine Cellulose regeneriert. Viskosefasern (Rayon) weisen ausgezeichnete Eigenschaften in einem breiten Produktspektrum von nassfesten, baumwollähnlichen Textilfasern (Modalfasern) bis zu technischen Fasern in Form von Reifencord für Hochleistungsreifen auf. Mithilfe der Viskosetechnologie werden heute auch noch Folien (Cellophan) produziert, insbesondere für Lebensmittelhüllen.

Das Viskoseverfahren ist allerdings technologisch aufwändig (siehe Verfahrensschema Abbildung 18), stellt hohe Ansprüche an den eingesetzten Chemiezellstoff und führt zu problematischen Umweltbelastungen wegen des Einsatzes von CS₂ und von Schwermetallverbindungen (im Fällprozess) und der daraus resultierenden Abprodukte. Zur Verringerung der Emissionen und zur Einhaltung der Umweltstandards bieten sich verschiedene Wege an.

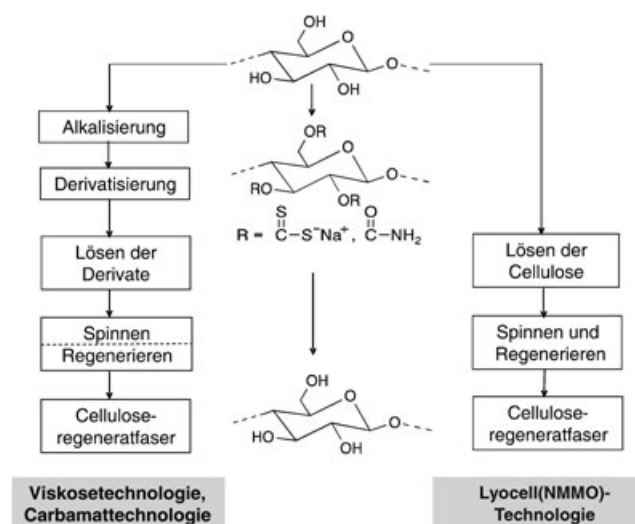


Abbildung 18. Verfahrensprinzipien der Regenerierung von Chemiezellstoffen (links: Derivatverfahren; rechts: Direktverfahren).

Die unspektakuläre erste Variante besteht in der Verbesserung der existierenden Viskoseproduktion durch Optimierung des Chemikalieneinsatzes, insbesondere der Verminderung des CS₂-Verbrauches,^[114] sowie der Nachrüstung von Abgas- und Abwasserreinigungsanlagen. Sie ist insbesondere von der westeuropäischen Viskoseindustrie kontinuierlich realisiert worden, wobei heute die Emissionen den Grenzwerten entsprechen oder sie sogar unterschreiten.^[115] Vorteilhaft ist hierbei, dass die existierenden Fabriken weiter genutzt werden können und dass hochentwickelte Fasertypen produziert werden, die am Markt eingeführt sind. Nachteilig ist der mit der Abgas- und Abwasserreinigung verbundene erhöhte Aufwand der Viskosetechnologie, der insbesondere bei der Installation neuer Verarbeitungskapazitäten gegenüber den Produktvorteilen abgewogen werden muss.

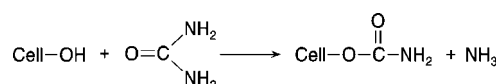
Alternative Verarbeitungstechnologien sollen einfacher sein als das Viskoseverfahren und umweltschädliche Stoffe

oder Nebenprodukte generell vermeiden (Abbildung 18). Ein bis zur Überführungsreife entwickeltes alternatives Derivatverfahren unter Ausschluss von schwefelhaltigen Verbindungen und Beibehaltung der Viskosespinntechnologie ist das CarbaCell-Verfahren,^[116] bei dem in einer neuen Reaktionsvariante Cellulose mit Harnstoff zu Cellulosecarbamat umgesetzt wird, das anschließend auf existierenden Viskosespinnanlagen verarbeitet werden kann.

Eine direkte Lösung und Verformung von Cellulose ohne Derivatisierung ist mit der heute ebenfalls aus Umweltgründen kaum noch eingesetzten Kupfer-Ammoniak-Technologie^[117] möglich (Cupro-Seide, Cuprophan). Vorgeschlagen wurden u. a. die Lösung und Verformung von Cellulose mit DMA/LiCl oder Zinkchlorid, die Lösung von Cellulose in NaOH (CELSOL-Verfahren)^[118] und die Verwendung von Phosphorsäure als Direktlösungsmittel zum Erspinnen von hochfesten Cellulosefilamenten.^[119] Die umfangreichste Entwicklung seit Beginn der 80er Jahre erfuhr allerdings ein Verfahren auf der Grundlage des Lösungsmittelsystems NMMO-Monohydrat, das bis zur Produktionsreife geführt wurde und heute als Lyocell-Verfahren den industriellen Durchbruch geschafft hat.^[120] Dieses Verfahren bietet das Potenzial für eine revolutionierende Entwicklung der Celluloseverarbeitung, weil es vergleichsweise einfach ist (Abbildung 18) und infolge der nahezu vollständigen Rückgewinnung des Lösungsmittels praktisch emissionsfrei arbeitet.

5.2. Das CarbaCell-Verfahren

Ausgangspunkt bei der Entwicklung des CarbaCell-Verfahrens waren frühe Arbeiten^[121] zur Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff (nach Harnstoffzersetzung) unter Bildung von Cellulosecarbamat (Schema 18), das in Natronlauge löslich und verformbar ist.



Schema 18. Bildung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff.

Die geschützte CarbaCell-Technologie geht von einer Synthese des Cellulosecarbamats in Xylol als Übertragungsmedium aus.^[116] Der technologische Ablauf ähnelt dem des Viskoseverfahrens (Abbildung 18). Der Ausgangszellstoff wird zunächst alkalisiert und vorgereift (teilweiser Kettenabbau), in der Synthesestufe derivatisiert und anschließend in Natronlauge gelöst. Die Spinnlösung wird filtriert und entlüftet, bevor die Nassverspinnung in ein saures Fällbad erfolgt, dem sich ein salzhaltiges, alkalisches Zersetzungsbad zur Hydrolyse der Carbamatgruppen bei erhöhter Temperatur anschließt. Die Strukturveränderungen der Cellulose im Verarbeitungsweg werden in Abbildung 19 anhand von ¹³C-CP/MAS-Festkörperspektren deutlich gemacht.

Die Umsetzung der Alkalicellulose mit Harnstoff führt in Abhängigkeit vom Syntheseverfahren zu Strukturen, die den

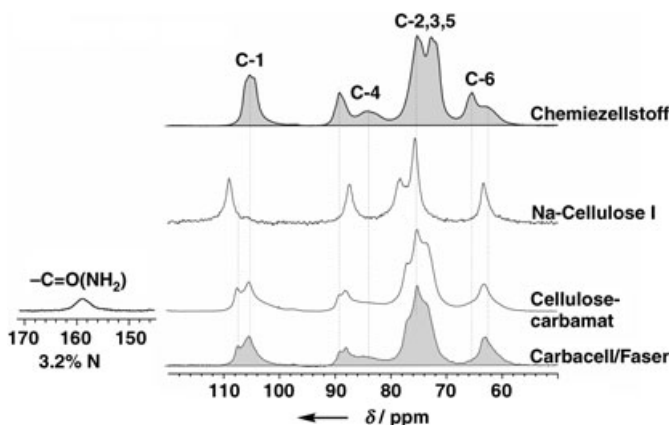


Abbildung 19. Strukturveränderungen von Cellulose im Carbamatverfahren anhand der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren.^[122]

Cellulosemodifikationen II oder IV ähneln und blockartige oder statistische Verteilungen der Substituenten entlang der Cellulosekette aufweisen.^[38e] Neben dem Einsatz des unbedenklichen Harnstoffs anstelle des toxischen CS₂ besteht beim Carbamatverfahren der Vorteil, dass Cellulosecarbamat bei Raumtemperatur relativ stabil ist. Es gestattet Lagerzeiten von mehr als einem Jahr ohne Qualitätsverlust. Damit könnte Cellulosecarbamat zentral in großem Maßstab synthetisiert und dann zu dezentralen Verarbeitungseinheiten (z. B. Spinnfabriken) geliefert werden. In Industrierversuchen wurde gezeigt, dass Cellulosecarbamat problemlos auf Viskosespinnmaschinen zu verarbeiten ist. Trotz der aufgezeigten Vorteile des Carbamatverfahrens, zu denen noch die Möglichkeit der Herstellung weiterer Produkte hinzukommt (u. a. hoch absorbierende Spinnvliese, Hohlfasern, Schwämme, Teppichreiniger), gibt es bis heute keine industrielle Cellulosecarbamatproduktion.

5.3. Das NMMO(Lyocell)-Verfahren

Wegen seines starken N-O-Dipols ist *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) in Verbindung mit Wasser in der Lage, Cellulose ohne vorherige Aktivierung oder Derivatisierung aufzulösen. In technischer Hinsicht als Lösungsmittel bedeutungsvoll ist NMMO-Monohydrat mit einem Wasseranteil von 13,3 Gew.-% und einem gegenüber reinem NMMO abgesenkten Schmelzpunkt von etwa 74°C. Den Durchbruch dieses Systems für technische Anwendungen brachte die Einführung von Stabilisatoren wie Propylgallat, die den radikalischen Abbau des NMMO und die Kettenspaltungen der Cellulose bei den erforderlichen Verarbeitungstemperaturen unterdrücken.^[123] Lösungen mit bis zu 23 % Cellulose können in der Weise erzeugt werden, dass man herkömmlichen Zellstoff in NMMO mit hohem Wasseranteil (z. B. 50 %) dispergiert und danach die Suspension bei erhöhter Temperatur bis zum Erreichen der NMMO-Monohydrat-Zusammensetzung einengt, wobei die Cellulose in Lösung geht. Im ternären Phasendiagramm (Abbildung 20) können der Weg der Cellulose bei der Lösungsherstellung und die technolo-

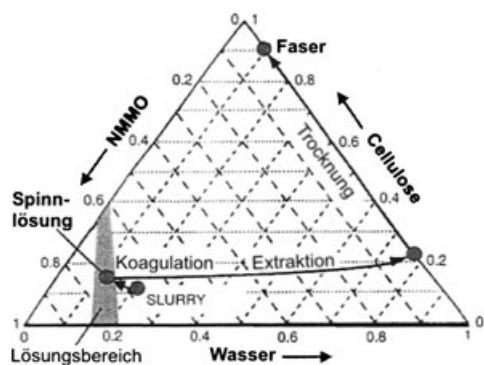


Abbildung 20. Phasendiagramm Cellulose-NMMO-Wasser.^[124a]

gischen Stufen des NMMO-Verfahrens (vgl. Abbildung 18) zugeordnet werden.

Die Verformung der Cellulose-NMMO-Wasser-Lösung zu Fasern erfolgt bei Temperaturen von 80 bis 120 °C, wobei dickflüssige Systeme (dope) mit einem Cellulosegehalt von 8 bis 23 % aus der Düse über einen Luftspalt mit einer Länge von 10 bis 250 mm in ein wässriges Fällbad extrudiert werden, in dem die Cellulose nahezu schlagartig ausfällt. Aus dem Fällbad wird das NMMO in einem Kreislauf durch Aufkonzentration und Reinigung über Ionentauscher industriell zu 99,6–99,7 % zurückgewonnen. Bei dem hier verwirklichten Trocken-Nass (dry jet-wet)-Spinnprozess hat die Verformung im Bereich der Düse und der sich anschließenden Luftstrecke einen wesentlichen Einfluss auf die Strukturbildung (insbesondere auf den Orientierungszustand) des Fadens und die sich daraus ergebenden Eigenschaften. Grundlagen der Kristallisation und Strukturbildung der Cellulose infolge Ausfällen aus NMMO-Lösungen wurden zuerst von Chanzly et al.^[125] und Dubé et al.^[126] untersucht; eine Zusammenstellung der inzwischen umfangreichen Literatur zur Strukturbildung von Cellulose regeneratmaterialien aus NMMO-Lösungen ist in Lit. [42] gegeben.

Die heutige Generation der aus NMMO-Lösung ersponnenen kommerziellen Lyocell-Fasern weist im Vergleich zu konventionellen Viskosefasern teilweise überragende Eigenschaften auf (z. B. Nass- und Trockenfestigkeit, E-Modul, Sorptionsverhalten, Trageigenschaften, Glanz und Griff). Nach wie vor ist aber vor allem das ausgeprägte Nass-Fibrillerverhalten nachteilig, dessen Unterdrückung gegenwärtig zusätzliche Verfahrensschritte, z. B. Nachvernetzung, erfordert (Abschnitt 5.5).

Der Befund, dass die Cellulose-NMMO-Wasser-Lösung in der Düse und im Luftspalt ähnlich einer Schmelze verformt werden kann, eröffnete die Möglichkeit, erstmals Cellulosefolien nach dem Blasextrusionsverfahren^[127] herzustellen (Prinzipskizze in Abbildung 21) und auch Spinnvliese (melt-blown Nonwovens)^[128] analog den aus der Schmelze verformten synthetischen Polymeren (Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat) zu produzieren. Der Blasfolienprozess gestattet dabei zum einen die bei Cellulosefolien bisher in dieser Form nicht mögliche Einstellung von Längs- und Quereigenschaften über entsprechende Orientierungszustände. Zum anderen ermöglicht er die Beeinflussung der Morphologie und Hohlraumstruktur der Folie über den anschlie-

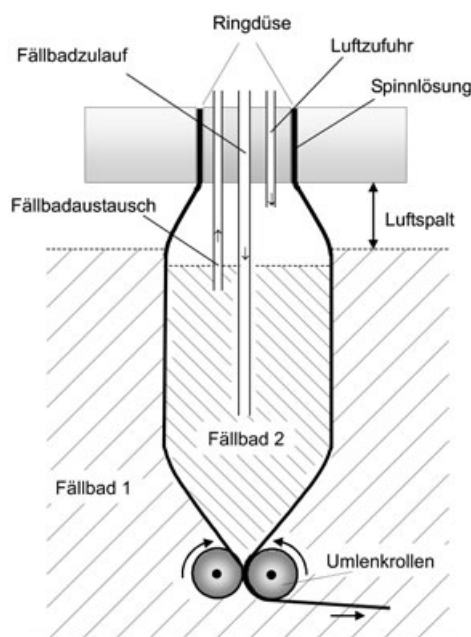


Abbildung 21. Prinzipskizze zur Blasextrusion von Cellulosefolien aus NMMO-Lösung.

ßenden Fällprozess, wie er bei schmelzextrudierten Folien aus synthetischen Polymeren so nicht möglich ist. Damit ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten der Blasfolien aus Cellulose, die von Verpackungsmaterialien, Lebensmittelhüllen bis zu Dialysemembranen reichen. Insbesondere die Technologie der Herstellung von Lebensmittelhüllen aus NMMO-Lösung ist an verschiedenen Stellen in den USA und in Europa bis zur Überführungsreife vorangetrieben worden.

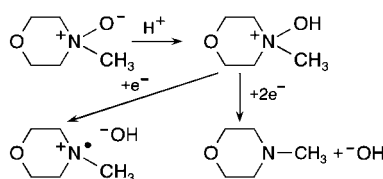
Ein weiterer Vorteil des NMMO-Verfahrens besteht darin, dass kostengünstigere Zellstoffe geringerer Reinheit (höherer Hemicelluloseanteil) eingesetzt werden können, ein Trend, der insbesondere für die Entwicklung und Produktion von Spinnvliesen von Bedeutung sein wird.^[128] Die bahnbrechende Bedeutung des Systems Cellulose-NMMO-Wasser wird auch dadurch deutlich, dass neben den klassischen Fasern und Folien zahlreiche neue Produkte hergestellt werden können, die dem nachhaltigen polymeren Rohstoff Cellulose ein riesiges Anwendungsfeld eröffnen und sich gegenwärtig in Entwicklung befinden. Hierzu gehören Lyophanmembranen für die Wasserreinigung,^[124b] Precursorfäden für Carbonfasern^[129] und cellulosebasierte Funktionsmaterialien^[130] wie leitfähige und piezoelektrische Fasern, Keramik-Hohlfasern, Perlcellulose-Trägermaterialien und hochporöse Materialien für unterschiedliche Anwendungen.

Besonders hervorzuheben ist auch, dass mit dem industriell angewendeten Lyocellfaser-Verfahren und der in diesem Zusammenhang entwickelten emissionsfreien technischen NMMO-Kreislaufführung ein wesentlicher Nachteil bisheriger Cellulosetechnologien beseitigt wurde, was u. a. durch den der österreichischen Lenzing AG für das Lyocell-Verfahren zuerkannten EU-Umweltpreis 2000 gewürdigt wird.

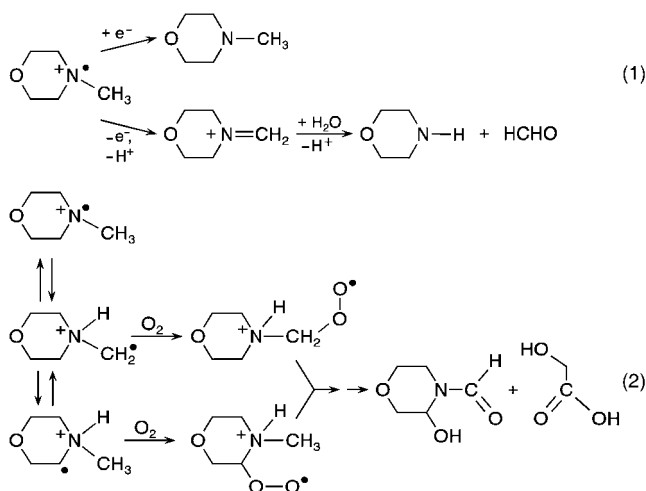
5.4. Die Chemie des Systems NMMO/Cellulose

NMMO ist wie alle Amin-*N*-oxide in der organischen Chemie als Oxidationsmittel bekannt, und seine Anwendung in einem großtechnischen Prozess ist demnach nicht unproblematisch. Vor diesem Hintergrund wurde die Chemie des NMMO in einer Serie von Arbeiten systematisch und ausführlich untersucht.^[131a]

Alle homolytischen Reaktionen des NMMO beginnen mit einer Spaltung der N-O-Bindung unter Bildung von Aminium(Aminyl)-Radikalen (Schema 19). Bei Abwesenheit von Sauerstoff disproportionieren diese Radikale oder reagieren in Redoxprozessen, wobei schließlich *N*-Methylmorpholin, Morpholin und Formaldehyd entstehen (Schema 20, oben). Diese Prozesse werden durch Übergangsmetallionen beschleunigt. In Anwesenheit von Sauerstoff reagieren die Radikale mit diesem (Schema 20, unten).

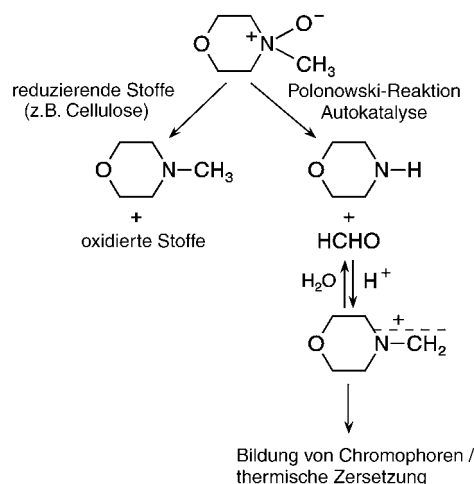


Schema 19. Homolytische und heterolytische Bindungsspaltung in NMMO.^[131a]



Schema 20. Reaktionen im System NMMO/Cellulose ausgehend von Aminyl-Radikalen. Produkte von Redoxprozessen in Abwesenheit (1) und in Anwesenheit (2) von Sauerstoff.^[131a]

Die heterolytischen Reaktionen in der NMMO-Lösung verlaufen entweder als reduktive Desoxygenierung von NMMO unter Bildung von *N*-Methylmorpholin bei gleichzeitiger Oxidation von reduzierenden Stoffen, z.B. auch von Cellulose, oder es werden in intramolekularen Redoxprozessen durch Polonowski-Reaktionen Morpholin und Formaldehyd gebildet (Schema 21). Ein dritter Weg, der als autokatalytischer Prozess durch Carbeniumiminium-Ionen ausgelöst wird, kann zur quantitativen Zersetzung von NMMO führen.



Schema 21. Reduktive Desoxygenierung und Bildung von Carbeniumiminium-Ionen im System NMMO/Cellulose.^[131a]

Der jetzt erreichte Kenntnisstand über mögliche Reaktionen im System Cellulose-NMMO-Wasser ist für die sichere und ökonomisch effektive Produktion von Cellulosefasern nach dem Aminoxid-Verfahren von großer Bedeutung. Dabei sind der strikte Ausschluss von Schwermetallen wie Kupfer auch in kleinsten Konzentrationen sowie eine hochgradig kontrollierte Temperaturführung sicherheitstechnische Grundvoraussetzungen.

5.5. Strukturen und Eigenschaften von Celluloseregeneratfasern und -folien

Der hohe Entwicklungsstand und das umfangreiche Typenspektrum heutiger Viskoseprodukte geht auf jahrzehntelange Forschungsanstrengungen zurück. Grundlage ist ein weitgehend empirisches (nicht immer publiziertes) Wissen über die komplizierten Strukturbildungsvorgänge der Cellulosederivate aus Lösung, das wohl nur noch von wenigen Spezialisten in der Industrie und in Forschungsinstituten beherrscht wird. Neue, nach Möglichkeit überlegene und mit umweltverträglichen Technologien herstellbare Produkte lassen sich aber nur über ein vergleichsweise hohes Verständnis der Strukturbildungsvorgänge und der Zusammenhänge zwischen Herstellungsbedingungen, Strukturen und Eigenschaften entwickeln. Im Folgenden werden die auf den unterschiedlichen Strukturbildungsbedingungen beruhenden Unterschiede zwischen Viskose-, Carbat- und Lyocellfasern beschrieben, aus denen sich die Zielrichtungen der Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen neuer Produkte ableiten lassen.

5.5.1. Celluloseregeneratfasern

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ultradünnschnitten der unterschiedlichen Regeneratfasern zeigen, dass textile Viskosefasern einen gelappten Querschnitt und morphologisch eine Kern-Hülle-Struktur aufweisen. Die runden bis ovalen Querschnittsformen und die homogenen Morpho-

logien von Carbamat- und Lyocellfasern weichen deutlich davon ab und sind miteinander vergleichbar (Abbildung 22). Im letzteren Fall erfolgt offensichtlich eine schnelle „harte“

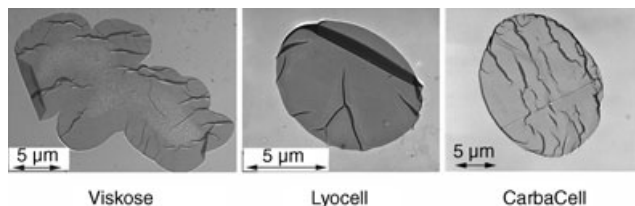


Abbildung 22. TEM-Aufnahmen von Querschnitten cellulosischer Fasern.

Fällung ohne Abspaltung der Substituenten (Carbamat), während die Fällbedingungen der Viskose „weicher“ sind und Fällung, Abspaltung des Substituenten sowie der Transport der Reaktionsprodukte bei der Regenerierung als konkurrierende Prozesse ablaufen. Aus Tabelle 4 wird deutlich,

Tabelle 4: Kristallinitätsgrade x_c und Kristallitabmessungen D von Cellulose regeneratfasern.

Faserart	x_c [%]	D_{110} [nm]	D_{110} [nm]	D_{004} [nm]
Viskose	27–31			
technisches Garn		6.6	3.9	9.7
Textilgarn		5.1	4.5	9.8
Lyocell	35	4.4	3.3	17.5
Carbamat	34–43	3.6–4.1	4.1–5.3	10.0–12.4

dass die Kristallinitätsgrade (WAXS, Ruland-Vonk-Methode)^[132] der Carbamat- und Lyocellfasern zwischen 35 und 40% liegen und damit oberhalb der weniger kristallinen Viskosefasern (ca. 30%) einzuordnen sind. Ein Vergleich der ebenfalls röntgenographisch bestimmten Kristallitabmessungen in Tabelle 4 zeigt allerdings, dass bei der Lyocellfaser schmalere und insbesondere längere Kristallite (in Faserrichtung) vorliegen.

Deutliche Unterschiede zwischen den Faserarten zeigen sich auch in ihrem Orientierungszustand, der von entscheidender Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften ist. In Abbildung 23 sind die Gesamtorientierung f_t (aus Doppelbrechungsmessungen), die Orientierung der kristallinen Bereiche f_c (Röntgenbeugung) sowie die hieraus berechneten Orientierungsfaktoren der nichtkristallinen Kettensegmente f_a für kommerzielle Fasern und eine Reihe von Entwicklungsmustern aus dem Carbamat-Programm gegenübergestellt.

Es wird deutlich, dass das steife, fibrillierende Verhalten der Lyocellfasern auf ihre hohe – technischen Fasern ähnliche – Orientierung der nichtkristallinen Bereiche zurückzuführen ist, deren Verminderung in Verbindung mit einer Verringerung des Kristallinitätsgrades eine zentrale Aufgabe bei der Weiterentwicklung der Lyocellfasern war und ist. Bei der Carbamatfaser-Entwicklung stellte sich hingegen das Problem, die zunächst viel zu geringe Orientierung der nicht-

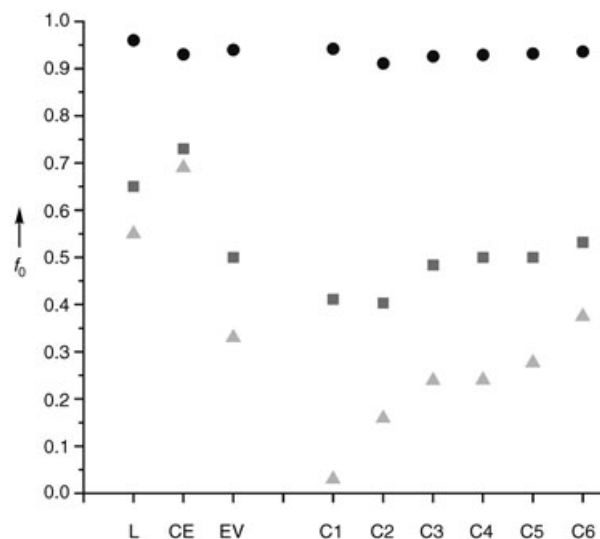


Abbildung 23. Orientierungsparameter unterschiedlicher Cellulose regeneratfasern:^[122] Orientierungsfaktor f_0 , Gesamtorientierung f_t (■), Orientierung der kristallinen Bereiche f_c (●), Orientierungsfaktoren der nichtkristallinen Kettensegmente f_a (▲). Faserarten: Lyocell L, CordEnka CE, EnkaViskose EV, Carbamate C1–C6.

kristallinen Kettensegmente zu erhöhen. Das ist inzwischen gelungen, sodass heute Carbamatfasern mit einem Orientierungszustand und Eigenschaftsprofil herstellbar sind, die nahezu denen von Viskose entsprechen.

Eine Möglichkeit der Verminderung von Kristallinität und Orientierung der Lyocellfasern ist durch eine „weichere“ Fällung in alkoholischen Bädern gegeben. Fasern mit einem festen, hochorientierten Kern und einer weichen, nichtfibrillierenden Hülle können durch Zweistufenfällung in Alkohol und Wasser erzeugt werden (Abbildung 24).^[133]

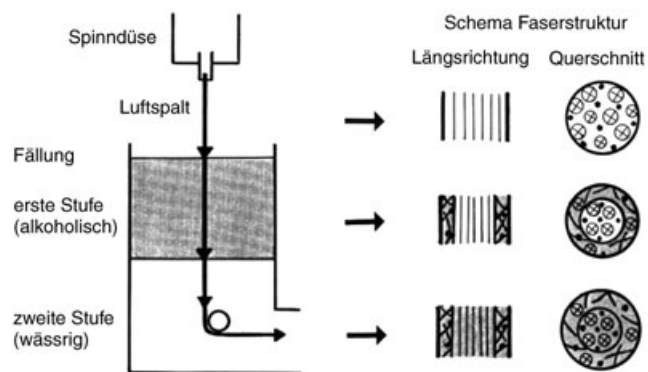


Abbildung 24. Prinzipskizze der Zweibadfällung für Lyocellfasern mit Kern-Hülle-Struktur.

Dieses Beispiel soll vor allem exemplarisch belegen, dass Kenntnisse über Faserstrukturen und Vorstellungen über Strukturbildungsprozesse eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung von Produkten mit gewünschten Eigenschaften sind. Umfangreiche weitere Möglichkeiten der Beeinflussung von Struktur und Eigenschaften im Prozess, zu denen auch die Nachvernetzung der Moleküle in der Faser

gehört, sind in der Patentliteratur zu finden. Das Potenzial an Einflussmöglichkeiten dürfte allerdings heute bei weitem noch nicht ausgeschöpft sein, sodass weitere vertiefte Kenntnisse dieser Strukturbildungsvorgänge dringend erforderlich sind.

5.5.2. Blasfolien aus Cellulose

Ebenso wie bei den Lyocellfasern bietet der Fällprozess, hier mit innerem und äußerem Fällbad (siehe Prinzipskizze, Abbildung 21), große Möglichkeiten, die Morphologie und Porenstruktur der Folien zu beeinflussen. Problemlos lassen sich symmetrische (gleiches Fällbad innen und außen) und asymmetrische (unterschiedliche Fällbäder innen und außen) Folienstrukturen erzeugen (Abbildung 25). Gegenüber den am Markt befindlichen Cellophan- und Cuprophanfolien weisen die Blasfolien nach dem Lyocell-Verfahren mit ca. 40 % etwas niedrigere Kristallinitätsgrade und nur geringfügig kleinere laterale Kristallitabmessungen auf.

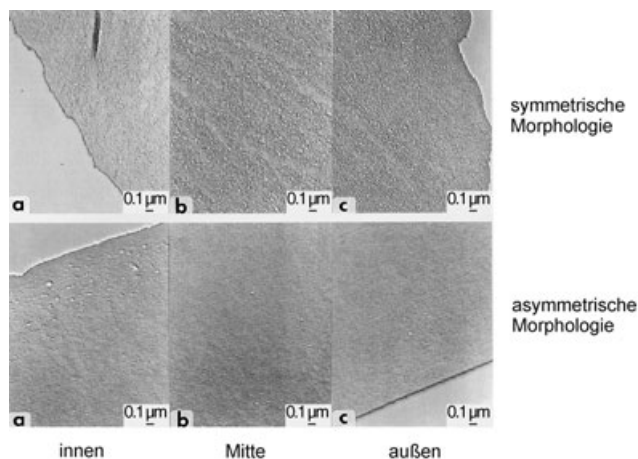


Abbildung 25. TEM-Aufnahmen symmetrischer und asymmetrischer Strukturen von Blasfolien.

Ein nunmehr auch auf Cellulosefolien übertragbarer Vorteil des Blasextrusionsverfahrens ist die Möglichkeit, Orientierungen in Maschinenrichtung und transversal dazu problemlos über das Abzugs- und Aufblasverhältnis zu steuern. Abbildung 26 zeigt anhand von Polfiguren der (110)-Interferenz, dass eine bezüglich dieser Netzebenen-schar uniplanare Orientierung vorliegt, wobei sich durch geeignet gewählte Abzugs- und Aufblasverhältnisse^[127] unterschiedliche Orientierungszustände bis hin zu nahezu ausbalancierten Folien herstellen lassen (vergleiche in Abbildung 26 angegebene Längs- und Querfestigkeiten).

Die Orientierung der Kristallitlängsachsenverteilung in der Filmebene kann annähernd mithilfe der (110)-Polfiguren ermittelt werden. Abbildung 27 zeigt entsprechende Verteilungsfunktionen der Kettenlängsachsen von unterschiedlich hergestellten Blasfolien (BF7, 10 und 13) im Vergleich zu kommerziellem Cellophan und Cuprophan, die die dargelegten Steuermöglichkeiten belegen. Betont werden soll auch, dass die mechanischen Eigenschaften der Blasfolien denen

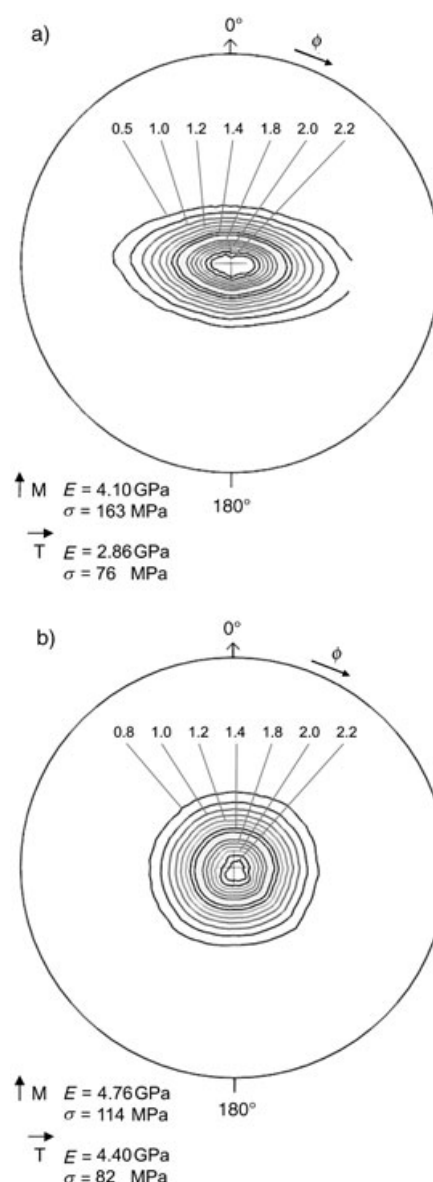


Abbildung 26. (110)-Polfiguren und mechanische Eigenschaften von unterschiedlich hergestellten Celluloseblasfolien. a) Abzug in Maschinenrichtung größer als quer dazu (BF7); b) Abzug längs und quer ausbalanciert (BF13).

herkömmlicher Produkte überlegen sind und die auf der Porenstruktur beruhenden Trenneigenschaften von Lyocell-basierten Folien, wie z.B. Dialyseleistung und Flussrate, überragend sind.^[124a]

6. Bakteriencellulose als Modellsubstanz und Hochleistungsmaterial

6.1. Bildung und Struktur

Die Biosynthese von Cellulose erfolgt nicht nur in Pflanzen, sondern – wie schon im Abschnitt 1 dargestellt – auch durch Bakterien (z.B. *Acetobacter*, *Acanthamoeba*, *Achro-*

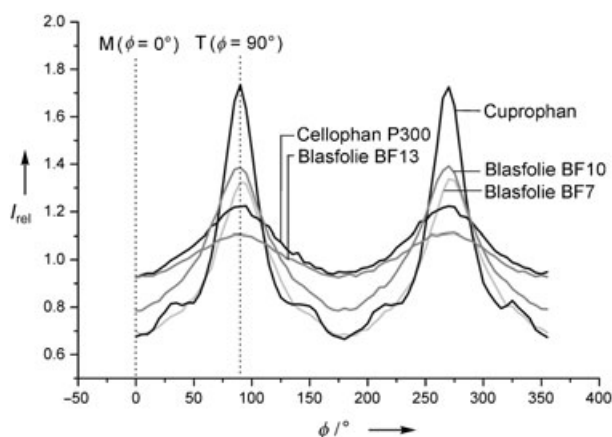


Abbildung 27. Orientierung der Celluloseketten in der Folienebene (ϕ -Scan der (110)-Polfigur bei $\chi = 85^\circ$).

mobacter), Algen (*Valonia*-, *Chaetomorpha*-Spezies) und Pilze.^[134] Die Cellulosebildung durch Bakterienkulturen im eigenen Labor ist für den Naturstoff- und Polymerchemiker ein attraktiver Zugang zu reiner Cellulose. Durch die Wahl der Substrate, der Kultivierungsbedingungen, verschiedenartiger Additive und nicht zuletzt des Bakterienstammes ist es darüber hinaus möglich, Molmasse und Molmassenverteilung sowie den supramolekularen Aufbau und damit wichtige Eigenschaften der Cellulose, aber auch den Verlauf der Biosynthese (Kinetik, Ausbeute, weitere Stoffwechselprodukte) zu steuern.

Unter den cellulosebildenden Bakterien sind *Acetobacter*-Stämme (reklassifiziert in *Gluconacetobacter*) für die Gewinnung und Untersuchung der Cellulose besonders geeignet. Diese Gram-negativen und streng aeroben Bakterien bilden ellipsoidale, gerade oder schwach gekrümmte Stäbchen in einer Größe von $0.6\text{--}0.8 \times 1.0\text{--}4.0\ \mu\text{m}$ aus. Sie sind nicht pathogen und in der Natur auf Früchten und daraus gewonnenen Produkten weit verbreitet. Vor allem Vertreter der Spezies *Acetobacter xylinus* sind in der Lage, die gebildete Cellulose extrazellulär und in gut isolierbarer Form als Fasermaterial abzuscheiden. Unter statischen emersen Kulturbedingungen entsteht dabei ein Biofilm unterschiedlicher Dicke (Vlies), der den Bakterien hilft, die Kolonisation herbeizuführen, die sauerstoffreiche Oberfläche zu besetzen und sich vor Austrocknung, natürlichen Feinden und Strahlung zu schützen.

Die Stoffwechselprodukte von Bakterien der Gattung *Acetobacter xylinus* wurden erstmals im Jahre 1886 durch A. J. Brown beschrieben.^[135] Er identifizierte eine gallertartige Masse, die bei der Essigfermentation auf der Kulturlösung entsteht, als Cellulose. Durch systematische und umfassende Arbeiten der letzten Jahrzehnte^[17] gibt es heute einen sehr guten Kenntnisstand hinsichtlich Bildung und Struktur der Bakterienzellulose. Darüber hinaus sind diese Arbeiten ein wichtiger Bestandteil von Forschungsvorhaben zur Integration biotechnologischer Syntheseverfahren in die Polysaccharidchemie und zum Aufbau von Celluloseprodukten mit neuen Eigenschaften und Anwendungspotenzialen.

Die Synthese der Bakterienzellulose erfolgt zwischen der äußeren Membran und der Cytoplasmamembran der Bakte-

rienzelle durch einen cellulosesynthetisierenden Komplex (terminal complex) ausgehend von Uridindiphosphat-Glucose (UDP-Glucose).^[136] Dieser Komplex ist mit je einer der an der Oberfläche des Bakteriums angeordneten Poren mit einem Durchmesser von etwa 3.5 nm verbunden. Durch das Enzym Cellulosesynthase wird UDP-Glucose an das Ende der wachsenden Cellulosekette addiert, die das Bakterium als Elementarfibrille verlässt und sich mit weiteren Elementarfibrillen über Mikrofibrillen und daraus entstehende Bänder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbindet.^[136] Kristallisation und Polymerisation der Elementarfibrillen sind dabei eng verbunden. Eine einzelne Bakterienzelle kann mehr als 100 Glucosemoleküle pro Stunde in Cellulose umwandeln. Da sich im Kulturmedium Millionen von Bakterien befinden, wird das Polymer praktisch „vor den Augen“ synthetisiert. Die Details der cellulosesynthasekatalysierten Polymerisation werden noch kontrovers diskutiert.^[137] Jüngste Studien lassen darauf schließen, dass die β -(1 \rightarrow 4)-Verknüpfung mit der Bildung von Cellobiose als Zwischenprodukt an einer dualen UDP-Glucose-Bindungsstelle einsetzt.

Eine detaillierte Modellvorstellung zur Struktur (Abbildung 28) der Bakterienzellulose von *Acetobacter xylinus* (Stamm NCIB 8034) im nie getrockneten Zustand wurde

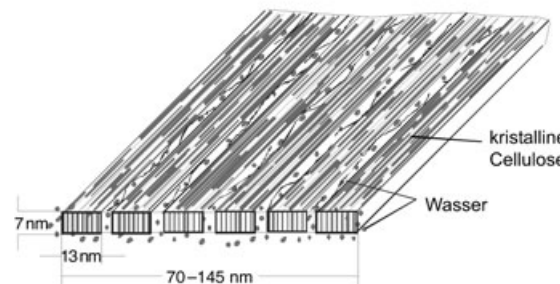
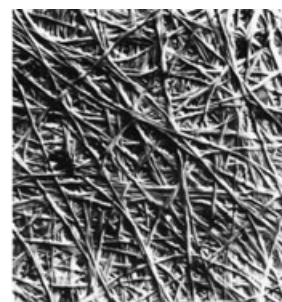


Abbildung 28. SEM-Aufnahme von getrockneter Bakterienzellulose (oben) und Modell einer initialfeuchten Bakterienzellulose-Mikrofibrille (unten).

aus Beugungsexperimenten (Röntgensynchrotronstrahlung) und elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgeleitet.^[138] Wasserfreie Grundbaueinheiten (Nanofibrillen) mit Querschnittsabmessungen im nm-Bereich erscheinen als Ganzes hydratisiert und sind zu flachen Mikrofibrillen mit einer Breite von 70 bis 145 nm zusammengelagert. Dieses Modell konnte durch Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen im Wesentlichen bestätigt und dahingehend erweitert werden, dass eine Hülle von nichtkristallinen Celluloseketten

um angrenzende Mikrofibrillen zur Bildung eines Mikrofibrillarbandes mit einer Breite von etwa 500 nm führt.^[139] Nach Trocknung entsteht aus dem initialfeuchten und hochgequollenen Cellulosevlies eine uniplanar orientierte Folie mit partiell um die Längsachse verdrehten Mikrofibrillen (Abbildung 28), die zu etwa 80 % aus I_a-Cellulose bestehen.

6.2. Eigenschaften und Anwendungen

Trotz identischer Molekülformeln unterscheidet sich Bakteriencellulose deutlich von Cellulose pflanzlichen Ursprungs. Der Polymerisationsgrad liegt mit 2000–8000 sehr hoch, ebenso die Kristallinität mit Werten von 60–90 %. Bakteriencellulose zeichnet sich durch eine hohe Reinheit (keine Vergesellschaftung mit Begleitstoffen wie Hemicellulosen, Lignin oder Pektin) und durch einen extrem hohen Wasseranteil von 90 % und mehr aus. Wird das Wasser durch Trocknen an der Luft vollständig entfernt, erreicht Bakteriencellulose bei erneuter Befeuchtung nur die niedrigen Wassergehalte typischer Pflanzencellulosen von etwa 6 %. Nach schonender Gefriertrocknung nimmt sie jedoch durch erneutes Quellen Wasser bis zu 70 % des ursprünglichen Gehaltes wieder auf.^[140a] Durch einen schrittweisen Austausch des Wassers gegen andere Lösungsmittel gelingt es, z. B. Methanol, Aceton oder auch *n*-Hexan unter Aufrechterhaltung der Hohlraum- und Netzwerkstruktur in der gleichen Größenordnung wie Wasser in die Bakteriencellulose einzulagern.^[140a]

Die durch Wasser hochgequollene Bakteriencellulose liefert mit herkömmlichen Techniken (CP/MAS) der Festkörper-NMR-Spektroskopie ohne weitere Vorbehandlung gut aufgelöste ¹³C-NMR-Spektren.^[138,140a,d,e] Abbildung 29 zeigt ein typisches Beispiel. Unter Verwendung von ¹³C-markierter D-Glucose erfolgten detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen der Bakteriencellulose und des Biosyntheseweges.^[141a]

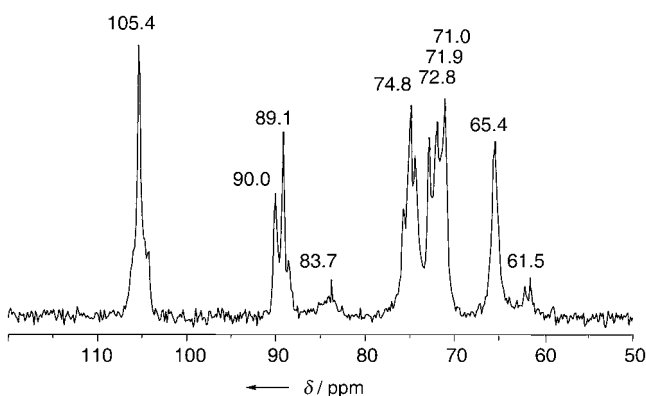


Abbildung 29. ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum eines gereinigten nichtgetrockneten Bakteriencellulose-Vlieses (Quellmittel Wasser).^[140a,e]

Aufgrund ihrer kristallinen Nano- und Mikrofibrillarstruktur weist Bakteriencellulose überragende mechanische Eigenschaften auf (Tabelle 5).^[142] Dadurch ist sie schon bei

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften von Bakteriencellulose und anderen organischen Schichtmaterialien (nach Gilbert^[142]).

Material	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Dehnung [%]
Bakteriencellulose (BC)	15–35	200–300	1.5–2.0
Polypropylen (PP)	1–1.5	30–40	100–600
Polyethylenterephthalat (PET)	3–4	50–70	50–300
Cellophan	2–3	20–100	15–40

kleinen Zusatzmengen von 5 % als Verstärkungsmedium für Papier und Faserstoffe aus Glas, Kohlenstoff, Phenolharz und Silicium hervorragend geeignet. Ihr hoher E-Modul in Verbindung mit einem großen inneren Verlustfaktor macht sie darüber hinaus zu einem überlegenen Material für Kopfhörer- und Lautsprechermembranen (Sony Corp.).

In den letzten Jahren ist ein weiter zunehmendes Interesse an kommerziellen Applikationen von Bakteriencellulose zu erkennen. Wichtige Beispiele sind Trägermaterialien für Proteine, Zellkulturen und Mikroorganismen, Produkte für einen temporären Haut- und Gewebeersatz (Biofill, Bioprocess, Gengiflex), kalorienfreie Nahrungsmittel wie Coco de Nata sowie Zusätze bei der Herstellung von Latices und Papier.

Diese Aktivitäten gehen einher mit der Isolierung neuer Bakterienstämme bzw. ihrer gentechnischen Veränderung und einer breiten Variation aller Kultivierungsparameter.^[143]

6.3. Biotechnologische Synthese von Blutgefäßen aus Traubenzucker

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Herstellung, Charakterisierung und Applikation innovativer Biomaterialien für die Chirurgie^[140] wurde als besonders geeignete „Cellulosefabrik im Labor“ der leistungsfähige Stamm *Acetobacter xylinus* AX5 verwendet.^[140a] Wie Abbildung 30 zeigt, bildet er aus wasserlöslicher D-Glucose (Traubenzucker) in einer Standkultur des herkömmlichen Schramm-Hestrin-Nährmediums^[140a] innerhalb von 8 Tagen mit 40 % Ausbeute Cellulose in Form eines hochgequollenen Vlieses an der Grenzfläche zwischen Nährmedium und Luft.

Damit wurde gezeigt, dass sich diese Bakteriencellulose bereits während der Biosynthese in eine für die Anwendung geeignete Form bringen lässt. Mit der dafür entwickelten und patentierten Matrix-Reservoir-Technologie gelingt es, die Cellulose direkt im Kulturmedium und ohne Nachbehandlung in Gestalt geformter Hohlräume zu synthetisieren.^[144] Abbildung 31 zeigt eine Prinzipskizze des Kultivierungsgefäßes. Hierbei taucht die Glasmatrix in ein größeres Volumen der Nährlösung ein. Die tubulär geformte Bakteriencellulose entsteht in dem Anteil des Nährmediums, der zwischen äußerer und innerer Matrix eingetreten ist und über eine zweite Öffnung zum Luftraum mit Sauerstoff versorgt wird.

Die auf diese Weise biotechnologisch aufgebauten Celluloseröhrchen (Markennamen BASYC, Bacterial Synthesized Cellulose) wurden im Zusammenwirken von Medizinern, Biologen und Chemikern zunächst auf ihre Anwendbarkeit als neuartiges Biomaterial für die Mikrochirurgie unter-

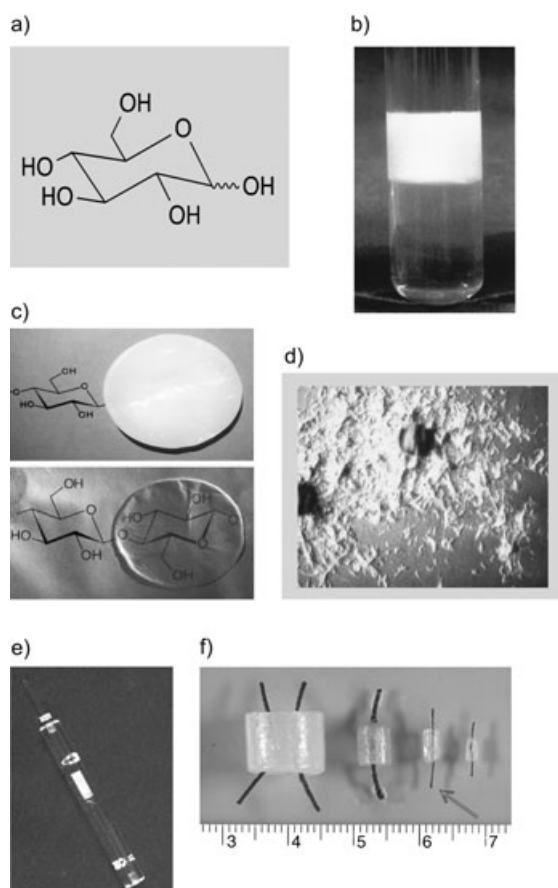


Abbildung 30. Biotechnologische Synthese von Bakteriellulose unterschiedlicher Formgebung. a) Substrat D-Glucose; b) Standkultur mit Cellulosevlies an der Grenzfläche zwischen Schramm-Hestrin-Nährmedium und Luft nach 8 Kultivierungstagen bei 28 °C; c) nie getrocknetes (oben) und vollständig luftgetrocknetes Cellulosevlies (unten) in Aufsicht; d) Kolonie eines *Acetobacter xylinus*-Stammes; e) Glasmatrix zur Formgebung der Bakteriellulose direkt im Kulturmedium mit gebildetem Celluloseröhrchen (siehe auch Abbildung 31); f) Celluloseröhrchen unterschiedlicher Abmessungen nach Entnahme aus der Matrix und Reinigung (Pfeil: Implantate für die experimentelle Mikrochirurgie).^[140a]

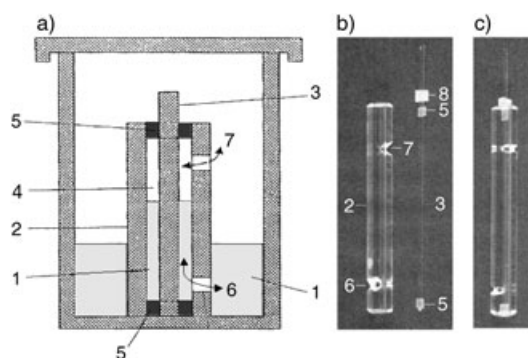


Abbildung 31. Matrix-Reservoir-Kultivierungstechnik zur Herstellung geformter Bakteriellulose (BASYC). a) Prinzipskizze; b) Beispiel für die Bausteine einer Glasmatrix: 1) Schramm-Hestrin-Nährmedium im Reservoir und innerhalb der Matrix, 2) äußere Matrix, 3) innere Matrix, 4) Kultivierungsraum zwischen äußerer und innerer Matrix, 5) Abstandhalter, 6) Öffnung zum Reservoir, 7) Öffnung zur Luft, 8) Stopper; c) betriebsbereite Matrix.^[140a]

sucht.^[140c] Dazu werden tubuläre Implantate mit einem Innendurchmesser von weniger als 3 mm verwendet (Abbildung 30, Pfeil in f). Diese Schwerpunktbildung ergibt sich aus der Aufgabenstellung der Mikrochirurgie, bei der unter Anwendung optischer Hilfsmittel Nerven und Blutgefäße im sehr kleinen Durchmesserbereich durch Naht verbunden werden. Die aus der Chirurgie großer Gefäße bekannten und verwendeten Interponate aus Polytetrafluorethylen, Polyethylenterephthalat, Polyethylen oder Polyurethan können die mikrochirurgischen Anforderungen bisher nur unzureichend erfüllen, insbesondere treten Thrombosen auf.

Die Wand der BASYC-Röhrchen besteht aus dem bereits beschriebenen mit 90 % und mehr Wasser beladenen Nanofaser-Netzwerk der Bakteriellulose. Durch die Hohlräume des BASYC-Materials werden Wasser, einwertige Ionen und kleine Moleküle, jedoch nicht Biopolymere und korpuskuläre Blutbestandteile transportiert. Das eingelagerte Wasser stabilisiert offensichtlich nicht nur das Cellulosenetzwerk, sondern trägt auch zur Gewebe- und Hämostatilität von BASYC bei.

Von besonderer Bedeutung für die BASYC-Gefäßimplantate ist die geringe Rauigkeit der inneren Oberfläche von etwa 15 nm, die mithilfe der Matrix-Reservoir-Technik erzielt werden kann. Sie liegt in der Größenordnung typischer Blutgefäße der Ratte. Die BASYC-Röhrchen erfüllen auch weitere wesentliche Anforderungen an einen Mikrogefäßersatz: Sie sind formbeständig, ausreichend stabil gegen inneren und äußeren Druck, flexibel, elastisch sowie sehr gut zur Erzielung der festen mikrochirurgischen Naht handhabbar. Abbildung 32a zeigt ein Beispiel für die mikrochirurgische Arbeit mit dem geformten Cellulosematerial. Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Mikrochirurgie von Nerven und Gefäßen am Versuchstier Ratte sind in Abbildung 32b–f dargestellt.

Wird der Nervus ischiadicus durchtrennt und mit einer mikrochirurgischen Naht wieder verbunden, so verhindert eine Schutzmanschette (Cuff) von BASYC das Einwachsen von Bindegewebe in den Nervenspalt und begünstigt das Zusammenwachsen der Faszikel, verbunden mit einer Frühregeneration des Nerven und der schnellen Rückkehr der Muskelfunktion. Ganz besonders hervorzuheben ist die gute Inkorporation der Bakteriellulose unter Ausbildung von Bindegewebe und neuen Blutgefäßen auf der Oberfläche der Schutzhülle.

Wird die durchtrennte Halsschlagader der Ratte mit einem BASYC-Röhrchen verbunden, so lässt sich durch histologische Untersuchungen der Präparate verbunden mit einem für Endothelzellen spezifischen Test zeigen, dass die innere Oberfläche des BASYC-Materials nach 4 Wochen Verweilzeit vollständig durch eine Endothelzellen-Schicht ausgekleidet ist (Abbildung 32e). Im Lumen sind Blutreste erkennbar. Durch Elektronenmikroskopie kann die lückenlose Besiedelung der BASYC-Region mit Endothel über die beiderseitigen Nahtbereiche (Abbildung 32f) bestätigt werden. Das BASYC-Material ist offensichtlich ein gutes Substrat zur Verankerung körpereigener Zellen.

Werden in Zellkulturversuchen BASYC-Schichten längs aufgetrennter Röhrchen mit Rinder-Endothelzellen belegt, so kommt es innerhalb von 24 h zum deutlichen Aussprossen

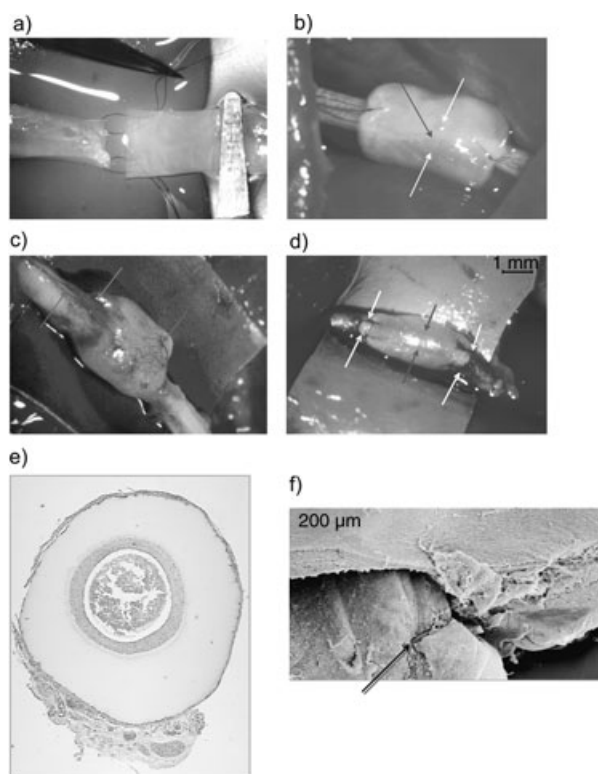


Abbildung 32. Anwendung von Bakteriencellulose-Röhrchen (BASYC) zum Training mikrochirurgischer Techniken und in der tierexperimentellen Mikrochirurgie von Nerven und Gefäßen. a) End-in-End-Verbindung (Anastomose) von BASYC-Röhrchen; b) Nervus ischiadicus der Ratte direkt nach Operation des durchtrennten Nervs (weiße Pfeile: Anastomose, schwarzer Pfeil: Naht) mit BASYC-Schutzhülle; c) Operationsgebiet 10 Wochen nach Nervdurchtrennung (Pfeile: neues Bindegewebe und neue Blutgefäße); d) BASYC-Implantat in der Halsschlagader der Ratte direkt nach der Operation (weiße Pfeile: Anastomose, schwarze Pfeile: ungehinderter Blutfluss, sichtbar durch das Cellulose-röhrchen); e) Querschnitt des mittleren Bereichs eines BASYC-Implantates aus der Halsschlagader der Ratte entsprechend nach 4 Wochen Verweilzeit im Körper als histologisches Präparat (siehe Text); f) Rasterelektronenmikroskopie eines längs aufgetrennten BASYC-Implantats mit homogener Oberfläche im Cellulose- (links) und natürlichen Gefäßbereich (Pfeil: restliches Nahtmaterial). Vergrößerungen: 10fach (a, b, c), 6fach (d) und 32fach (e).^[140c]

der zunächst kugeligen Zellen. Die gebildeten feinen Filamente unterscheiden sich im elektronenmikroskopischen Bild (Abbildung 33) kaum von den feinen Fasern der Bakteriencellulose. Diese Feinstruktur begünstigt offenbar auch die schnelle Endothelisierung von BASYC.

Unter Einbeziehung weiterer Untersuchungen ist festzustellen, dass BASYC-Mikrogefäßimplantate sowohl in Gefäßen mit niedrigem als auch mit hohem Druck anwendbar sind und dass in keinem Fall Thrombosen beobachtet wurden.

6.4. Bakteriencellulose für Veterinärmedizin und Kosmetik

Die supramolekulare Struktur der Bakteriencellulose ist abhängig von der Art des Herstellungsverfahrens. Neben den bisher beschriebenen Kultivierungsmethoden in Standkultur und Matrix-Reservoir-Technik wurde eine optimierte Ober-

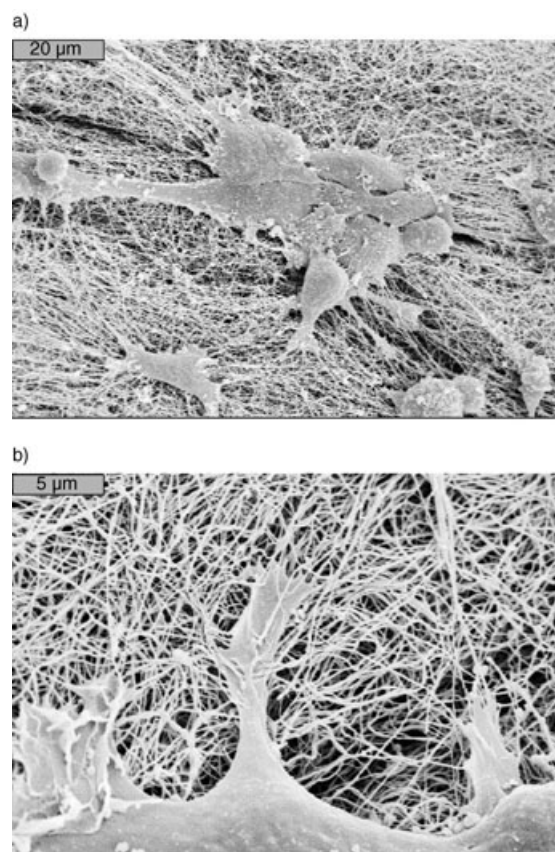


Abbildung 33. Rasterelektronenmikroskopie des Wachstums von Rinder-Endothelzellen auf einer BASYC-Oberfläche 24 h nach der Aussaat. a) Übersicht; b) vierfach vergrößerter Ausschnitt.^[140c]

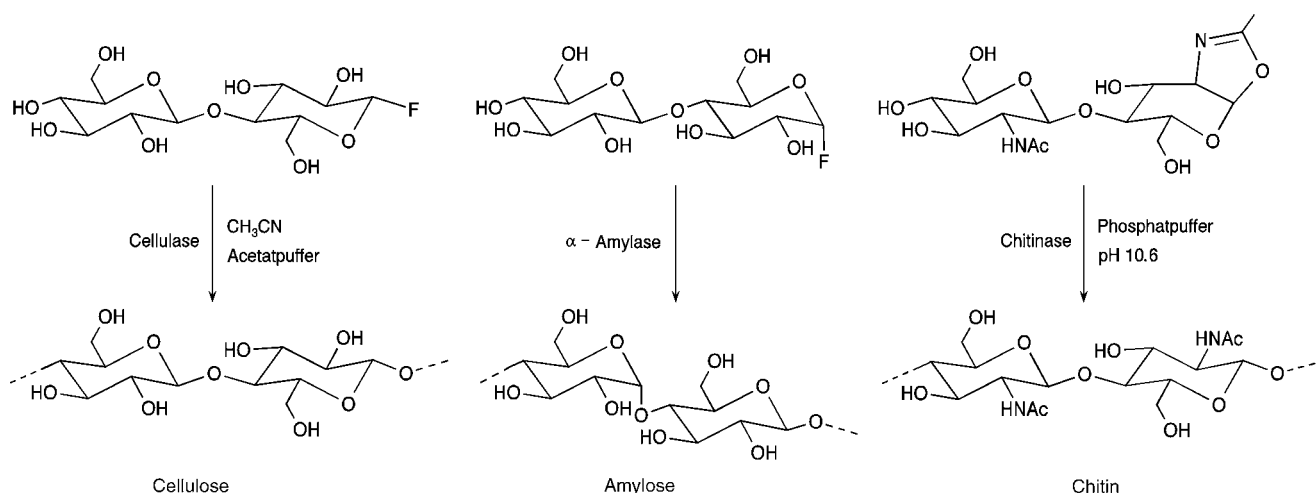
flächenkultivierung von *Acetobacter xylinus* entwickelt.^[145] Dieses Kultivierungssystem überwindet die Transportbarriere an der Grenzfläche zwischen Nährlösung und Luft sowohl für die Zuführung der notwendigen Nährstoffe (Kohlenstoff- und Stickstoffquellen, anorganische Salze, Sauerstoff) als auch für den Abtransport der gebildeten Produkte durch Aufsprühen eines Substrataerosols direkt auf die Oberfläche der Emerskultur, ohne dass eine mechanische Beeinträchtigung der Kultur erfolgt. Die so erhältlichen Celluloseschichten von etwa 10 cm Dicke werden für veterinärmedizinische und kosmetische Anwendungen getestet bzw. eingesetzt.^[146]

7. In-vitro-Synthesen: Wege ins Neuland

Die Synthese eines Polysaccharides erfordert eine sehr häufig wiederholte Glycosylierung, bei der die Konfiguration am anomeren C-Atom und die Regioselektivität der damit reagierenden Hydroxygruppe perfekt gesteuert werden müssen. Deshalb gelang es erst in den letzten Jahren, Cellulose auch synthetisch zugänglich zu machen.

7.1. Enzymkatalysierter Celluloseaufbau

Nach vielen Versuchen, Cellulose auch außerhalb von Organismen zu synthetisieren, gelang Kobayashi et al.^[19b]



Schema 22. Enzymkatalysierte In-vitro-Synthesen von Cellulose und verwandten Polysacchariden.

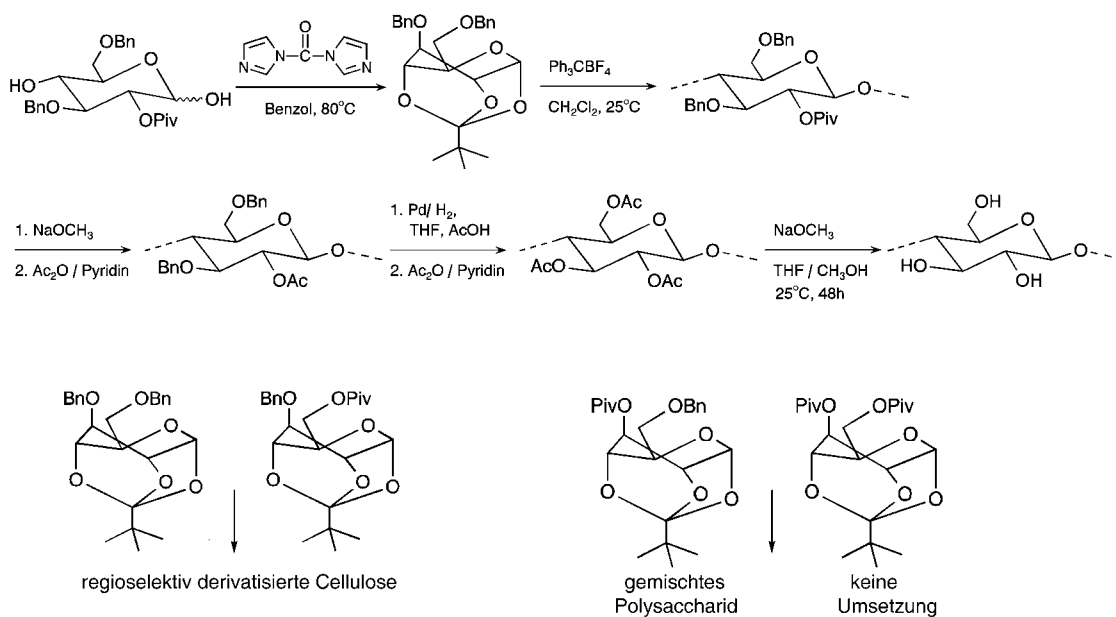
1992 die enzymatische Polymerisation von β -Cellobiosylfluorid in Gegenwart von gereinigter Cellulase als Katalysator in Acetonitril/Puffer-Lösung bei 30 °C. Dabei entsteht Cellulose mit 54 % Ausbeute und einem DP-Wert von 22. Das Polymer stimmt in den ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten mit natürlicher Cellulose überein.

Schema 22 zeigt, dass dieses In-vitro-Syntheseprinzip zur Herstellung von Amylose und Chitin erweitert werden kann.^[19] In Fortsetzung der Synthesearbeiten wurde in einem optimierten Lösungssystem und unter Verwendung gereinigter Cellulase erstmals die In-vitro-Bildung von kristalliner Cellulose I beschrieben.^[19d] Das Entstehen dieses thermodynamisch weniger stabilen Allomorphs war bis dahin nur in lebenden Zellen bekannt.

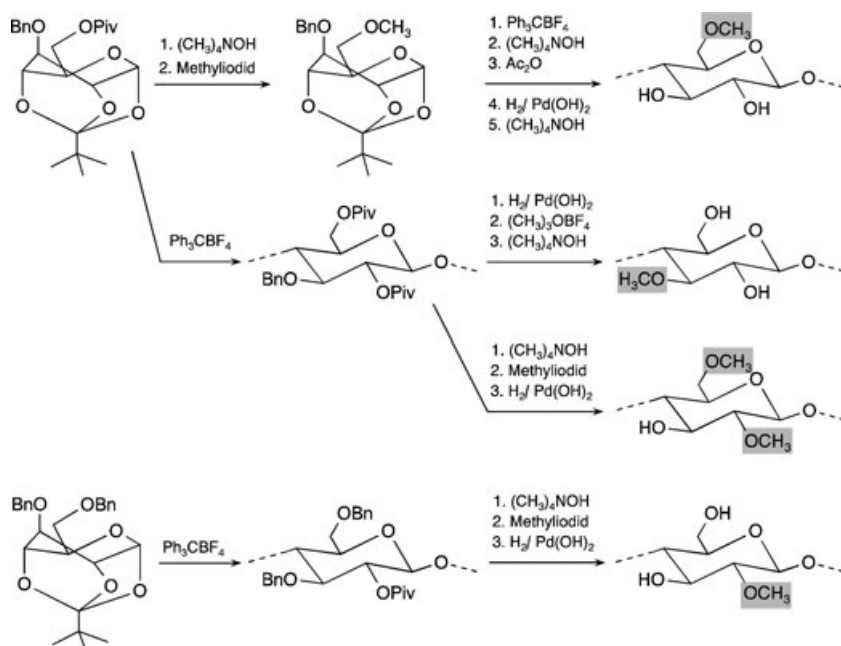
7.2. Ringöffnungspolymerisation von Glucosederivaten

Durch schrittweisen Aufbau^[147] und insbesondere durch kationische Ringöffnungspolymerisation von Glucoseorthoestern wurde im Jahre 1996 erstmals durch Nakatsubo et al. auf rein chemischem Wege Cellulose synthetisiert.^[20] Ausgehend von 3-*O*-Benzyl- α -D-glucopyranose-1,2,4-orthopivalaten mit unterschiedlichen Resten in Position 6 ist nicht nur Cellulose (nach Schutzgruppenabspaltung) entsprechend Schema 23, sondern sind insbesondere regioselektiv substituierte Cellulosederivate zugänglich.

Schema 24 zeigt die entsprechende Synthese struktureinheitlicher Methylcellulosen. Die DP-Werte der so aufgebauten Cellulosen liegen im Bereich von 20 bis 50. In systematischen Arbeiten gelang es, die Einflüsse der Substituenten in der Glucose auf die Regio- und Stereochemie der Polymeri-



Schema 23. Chemosynthese von Cellulose durch Ringöffnungspolymerisation von 3,6-Di-*O*-benzyl- α -D-glucopyranose-1,2,4-orthopivalat und Einfluss der Substituenten in Position 2 und 3 auf den Reaktionsverlauf.



Schema 24. Synthese von regioselektiv substituierten Methylcellulosen ausgehend von 3-O-Benzyl- α -D-glucopyranose-1,2,4-orthopivalaten.

sation, die Zugänglichkeit der benötigten Glucosederivate und die Schutzgruppenabspaltung am Produkt zu klären und zu optimieren.^[148]

8. Zusammenfassung und Ausblick

In unserer Zeit, in der sich Wissenschaft und Technik nachwachsenden Rohstoffen und umweltfreundlichen nachhaltigen Ressourcen und Prozessen zuwenden, kommt Cellulose, Cellulosederivaten sowie Polysacchariden insgesamt eine wachsende Bedeutung bei der Entwicklung und Anwendung von Polymermaterialien zu. Dies hat in den vergangenen 10 Jahren weltweit zu einer ausgeprägten Renaissance der Celluloseforschung und -applikation geführt. Dabei erwies es sich als essenziell, in grundlegende und anwendungsorientierte Arbeiten auf dem Cellulosegebiet verstärkt aktuelle Erkenntnisse der organischen und Polymerchemie sowie der Chemie niedermolekularer Kohlenhydrate und anderer Polysaccharide einzubeziehen und die interdisziplinäre Wechselwirkung mit Biologie, Physik, Pharmazie, Medizin sowie Holzwirtschaft und Verfahrenstechnik zu intensivieren.

Durch diese expandierende Entwicklung wurden grundsätzlich neue Erkenntnisse zur komplexen Struktur von Cellulose und Cellulosederivaten im Festkörper und in Lösung, zu Reaktivität, Reaktionssteuerung und selektiven Synthesen, hinsichtlich Aufbau supramolekularer Strukturen sowie Bio- und In-vitro-Synthese erhalten.

Einbezogen sind die rasche Entwicklung von Polysaccharid-orientierten Methoden der instrumentellen Analytik und ein vertieftes Verständnis der Beziehungen zwischen Reaktionsbedingungen, Produktstruktur und applikativ wichtigen Eigenschaften. So gelingt es z.B., neue Typen von Cellulo-

seestern und -ethern als „Polymers of the Future“ für ein breites Feld hochwertiger Anwendungen im industriellen Umfang zu entwickeln und auf dem Markt zu etablieren. Grundlagenuntersuchungen zum System Cellulose-NMMO-Wasser haben zu einer neuen, umweltfreundlichen Technologie (Lyocell-Verfahren) zur Herstellung von Cellulose regenerat-Produkten geführt, die die Celluloseverarbeitung revolutioniert und bisherige Nachteile gegenüber den Verfahrensschritten bei der Produktion synthetischer Polymere zumindest teilweise aufgehoben hat.

Alle Anzeichen sprechen dafür, dass diese eindrucksvolle Entwicklung auf dem Cellulosegebiet anhält, ja sich sogar weiter beschleunigt. Der Aufbau von Kompetenzzentren, neuen Pilot-, Verfahrens- und Produktionsanlagen, der Ausbau der großtechnischen Produkte, ein enges Zusammenspiel von Grundlagen- und angewandter Forschung sowie eine effektive internationale Zusammenarbeit der Wissenschaftler und Einrichtungen sind dafür deutliche Belege. Neue Erkenntnisse und Verfahren

zum Holzaufschluss, zur Holz-Gesamtverwertung, zur Cellulosegewinnung aus anderen Pflanzen sowie zur Zellstoffproduktion und -analytik sichern die Qualität, Produktvielfalt und ökologische Akzeptanz der Ausgangsmaterialien ebenso wie die konsequente ökologische Orientierung der industriellen Cellulosechemie.

Grundsätzliche Veränderungen sind bezüglich des Zugangs zum Rohstoff Cellulose durch die schnell wachsenden Erkenntnisse zur Cellulose-Biosynthese vorhersehbar. Hier sind die Forschungen darauf gerichtet, die Cellulose-Synthase und die assoziierten Polypeptide zu reinigen und zu sequenzieren, um ein reproduzierbares zellfreies System zur Herstellung von kristalliner Cellulose zur Verfügung zu haben. Durch Einführen von Genen zur Modifizierung der Cellulose-Biosynthese in wichtige Cellulosebildner (Bäume, Baumwolle, Bakterien) sollte es dann möglich sein, Cellulose Typen spezifisch für Zellstoffe, Papier, Baustoffe, Textilien oder andere Applikationsfelder maßzuschneidern.

Gelingt es, cellulosebildende Bakterien im großtechnischen Maßstab zu kultivieren, könnte der Bedarf an Cellulose zukünftig allein auf diese Weise gedeckt werden.

Es war das Anliegen des Aufsatzes, den aktuellen Entwicklungsstand auf dem Gebiet der Celluloseforschung und -applikation an Beispielen zu veranschaulichen. Zugleich sollte gezeigt werden, dass das Naturprodukt Cellulose zu den Polymeren zählt, die sowohl hinsichtlich grundlegender Erkenntnisse als auch großtechnischer Herstellung und breiter Anwendung ein beeindruckendes und zukunftsweisendes Potenzial haben.

Glossar

AGU	Anhydroglucoseeinheit
BF	Blasfolie
CMC	Carboxymethylcellulose
CA	Celluloseacetat
CAB	Celluloseacetatbutyrat
CAP	Celluloseacetatpropionat
CE	Kohlenhydratesterase
CF	Celluloseformiat
CTFA	Cellulosetrifluoracetat
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DP	Polymerisationsgrad
DS	Substitutionsgrad
HEC	Hydroxyethylcellulose
HMDS	Hexamethyldisilazan
HPC	Hydroxypropylcellulose
HPMC	Hydroxypropylmethylcellulose
MC	Methylcellulose
Ms	Mesyl
NC	Nitrocellulose
NMMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
NMP	N-Methylpyrrolidon
NTA	Nitrilotriessigsäure
PDA	1,4-Phenylendiamin
Piv	Pivalat
TDS	Thexyldimethylsilyl
TEA	Triethylamin
Thexyl	1,2-Dimethyl-butyl-1
TMS	Trimethylsilyl
TMSC	Trimethylsilylcellulose
Tr	Triphenylmethyl, Trityl
Ts	Tosyl
Tf	Triflyl
UDP	Uridindiphosphat

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ im Zeitraum von 1996 bis 2002 sowie für die Förderung durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe und die Bundesministerien BUEL und BMBF. Im Rahmen dieser Programme sind viele der beschriebenen Arbeiten entstanden. Der Dank gilt dabei auch der effektiven und hilfreichen Kooperation mit den Kollegen dieser Förderschwerpunkte sowie dem stimulierenden Zusammenwirken mit Prof. Dieter Schumann (Klinik für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie, Universität Jena), Prof. Wolfgang Glasser (Virginia Tech, Blacksburg, USA), Prof. R. Malcolm Brown (University of Texas, Austin, USA) und Prof. Fumiaki Nakatsubo (Kyoto University, Kyoto, Japan). Der Wolff Cellulosics GmbH (Deutschland), den deutschen Betrieben der Acordis-Gruppe, der Lenzing AG (Österreich) und der Eastman Chemicals Company (Kingsport, TN, USA) danken wir für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und für vielfältige Informationen zu kommerziellen Produkten und Verfahren.

Eingegangen am 7. Mai 2004

Online veröffentlicht am 28. April 2005

- [1] a) A. Payen, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1838**, 7, 1052; A. Payen, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1838**, 7, 1125; b) K. Hess, *Zellst. Pap.* **1938**, 18, 302–305.
- [2] A. Brogniart, A. B. Pelonze, R. Dumas, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1839**, 8, 51–53.
- [3] C. F. Schönbein, *Ber. Naturforsch. Ges. Basel* **1847**, 7, 27.
- [4] K. Balser, L. Hoppe, T. Eichler, M. Wendel, A.-J. Astheimer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A5 (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville), VCH, Weinheim, **1986**, S. 419–459.
- [5] H. Krässig, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A5 (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville), VCH, Weinheim, **1986**, S. 413–415.
- [6] C. F. Cross, B. T. Bevan, C. Beadle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 1090–1097; C. F. Cross, B. T. Bevan, C. Beadle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 2520–2533.
- [7] a) D. Klemm, H.-P. Schmauder, T. Heinze in *Biopolymers*, Bd. 6 (Hrsg.: E. Vandamme, S. De Beats, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 290–292; b) D. L. Kaplan in *Biopolymers from Renewable Ressources* (Hrsg.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**, S. 1–29.
- [8] a) A. J. Martinez, S. Manolache, V. Gonzalez, R. A. Young, F. J. Denes, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2000**, 11, 415–438; b) C. Kauffmann, O. Shoseyov, E. Shpigel, E. A. Bayer, R. Lamed, Y. Shoham, R. T. Mandelbaum, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1292–1296.
- [9] F. Loescher, T. Ruckstuhl, S. Seeger, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1005–1009.
- [10] M. Erdtmann, R. Keller, H. Baumann, *Biomaterials* **1994**, 15, 1043–1048.
- [11] a) F. Ling, E. Brahmachary, M. Xu, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *J. Sep. Sci.* **2003**, 26, 1337–1346; b) P. Franco, A. Senso, L. Oliveros, C. Minguillon, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 155–170; c) G. Felix, *J. Chromatogr.* **2001**, 906, 171–184; d) G. Goetmar, D. Zhou, B. J. Stanley, G. Guiochon, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 197–202; e) Y. Toga, K. Tachibana, A. Ichida, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Techn.* **2003**, 26, 3235–3248.
- [12] a) A. Amash, P. Zugenmaier, *Polymer* **1999**, 41, 1589–1596; b) A. Amash, F.-I. Hildebrandt, P. Zugenmaier, *Des. Monomers Polym.* **2002**, 5, 385–399; c) A. P. Linder, R. Bergman, A. Bodin, P. Gatenholm, *Langmuir* **2003**, 19, 5072–5077; d) A. Henriksson, P. Gatenholm, *Holzforchung* **2001**, 55, 495–502; e) J. O. Karlsson, A. Henriksson, J. Michalek, P. Gatenholm, *Polymer* **2000**, 41, 1551–1559.
- [13] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073–1085.
- [14] a) W. M. Humphreys in *Handbook of Fat Replacers* (Hrsg.: S. Roller, S. A. Jones), CRC, Boca Raton, **1996**, S. 131–144; b) H. Jijima, K. Takeo in *Handbook of Hydrocolloids* (Hrsg.: G. O. Phillips, P. A. Williams), Woodhead, Cambridge, **2000**, S. 331–346.
- [15] S. Kobayashi, J. Sakamoto, S. Kimura, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1525–1560.
- [16] J. Röhring, A. Potthast, T. Rosenau, H. Sixta, P. Kosma, *Lenzinger Ber.* **2002**, 81, 89–97.
- [17] a) R. M. Brown, Jr., T. K. Scott, *Science* **1999**, 271, 204–212; b) R. M. Brown, Jr., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1996**, 33, 1345–1373; c) R. M. Brown, Jr., *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 204–212; d) T. Kondo, E. Togawa, R. M. Brown, Jr., *Biomacromolecules* **2001**, 2, 1324–1330; e) D. Klemm, H.-P. Schmauder, T. Heinze in *Biopolymers*, Bd. 6 (Hrsg.: E. Vandamme, S. De Beats, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 285–290; f) S. Kimura, T. Kondo, *J. Plant Res.* **2002**, 115, 297–302; g) I. M. Saxena, R. M. Brown, Jr., *Prog. Biotechnol.*

- 2001**, 18, 69–76; h) U. Roemling, *Res. Microbiol.* **2002**, 153, 205–212; i) R. M. Brown, Jr., I. M. Saxena, *Plant Physiol. Biochem.* **2000**, 38, 57–67.
- [18] D. Nobles, D. Romanovicz, R. M. Brown, Jr., *Plant Physiol.* **2001**, 127, 529–542.
- [19] a) S. Kobayashi, K. Kashiwa, T. Kawasaki, S. Shoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3079–3084; b) S. Kobayashi, K. Kashiwa, J. Shimada, T. Kawasaki, S. Shoda, *Macromol. Symp.* **1992**, 54/55, 509–518; c) S. Kobayashi, S. Shoda, H. Uyama, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 121, 1–30; d) S. Kobayashi, H. Uyama, M. Ohmae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 613–635.
- [20] F. Nakatsubo, H. Kamitakahara, M. Hori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1677–1681.
- [21] a) D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) H. A. Krässig, *Cellulose-Structure, Accessibility, and Reactivity*, Gordon and Breach, Amsterdam, **1993**; c) D. N.-S. Hon, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, Marcel Dekker, New York, **1996**; d) D. Klemm, H.-P. Schmauder, T. Heinze in *Biopolymers*, Bd. 6 (Hrsg.: E. Vandamme, S. De Beats, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 275–319; e) F. Horii in *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: D. N.-S. Hon, N. Shiraishi), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 83–107; f) A. Isogai in *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: D. N.-S. Hon, N. Shiraishi), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 599–625; g) *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1337–1971 (Themenheft über Cellulose und verwandte Polysaccharide); h) A. Richter, D. Klemm, *Cellulose* **2003**, 10, 133–138.
- [22] a) „The Structures of Cellulose“: R. H. Atalla, *ACS Symp. Ser.* **1987**, 340; b) A. C. O'Sullivan, *Cellulose* **1997**, 4, 173–207; c) P. Zugenmaier, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1341–1417.
- [23] K. H. Gardner, J. Blackwell, *Biopolymers* **1974**, 13, 1975–2001.
- [24] R. H. Atalla, D. L. Van der Hart, *Science* **1984**, 223, 283–285.
- [25] J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules* **1991**, 24, 4168–4175.
- [26] V. L. Finkenstadt, R. P. Millane, *Macromolecules* **1998**, 31, 7776–7783.
- [27] Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9074–9082.
- [28] P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, *Biomacromolecules* **2001**, 2, 410–416.
- [29] a) T. Okano, A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 325–332; b) H.-P. Fink, E. Walenta, J. Kunze, G. Mann in *Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-Chemical Aspects and Industrial Applications* (Hrsg.: J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, L. Piculell), Woodhead, **1995**, S. 523–528; c) H.-P. Fink, D. Hoffmann, B. Philipp, *Cellulose* **1995**, 2, 51–70.
- [30] a) O. Ellefsen, J. Gjonnes, N. Norman, *Nor. Skogind.* **1959**, 13, 411; b) H.-P. Fink, B. Philipp, D. Paul, R. Serimaa, T. Paakkari, *Polymer* **1987**, 28, 1265; c) T. Paakkari, R. Serimaa, H.-P. Fink, *Acta Polym.* **1989**, 40, 731.
- [31] D. Fengel, G. Wegener, *Wood*, Walter de Gruyter, Berlin, **1989**.
- [32] H.-P. Fink, D. Hoffmann, H. J. Purz in *Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects* (Hrsg.: J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams), Ellis Horwood, New York, **1993**, S. 165–170.
- [33] J. Ganster, H.-P. Fink, *Polymer Handbook*, 4. Aufl. (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. Bloch), Wiley, New York, **1999**, S. 135–157.
- [34] a) S. Westermarck, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, 50, 319–325; b) J. Crawshaw, R. E. Cameron, *Polymer* **2000**, 41, 4691–4698; c) R. R. Nigmatullin, M. T. Bruk, Yu. P. Gomza, V. V. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR Ser. B* **1989**, 10, 46–50.
- [35] M. Janura, Vorträge der 98. Hauptversammlung des Vereins Zellchemie und Cellulose-Chemiker-Rundgespräch, Baden-Baden, 17.–19. Juni 2003, CD (*Papier* **2004**, 4).
- [36] H.-P. Fink, E. Walenta, J. Kunze, *Papier* **1999**, 9, 534–542.
- [37] P. Fratzl, *Phys. J.* **2002**, 1, 49–55.
- [38] a) J. Schurz, *Papier* **1979**, 33, 558–561; b) E. Gruber, *Cellul. Chem. Technol.* **1979**, 13, 259–278; c) E. Treiber, I. Uneback, *Papier* **1988**, 42, 679–682; d) T. Karstens, *Papier* **1988**, 42, 665–672; e) J. Gensrich, H.-P. Fink, J. Kunze, E. Schaaf, *Proceeding der Zellchemie-Konferenz, Baden-Baden*, 24.–27. Juni 2002, CD (*Papier* **2003**, 5) [*Chem. Abstr.* **2003**, 139, 215686].
- [39] P. Zugenmaier, K. Schmidt, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2000**, 219: 159 Cell Part 1 [*Chem. Abstr. Plus* **2000**, 328, 018].
- [40] a) W. Burchard, *Papier* **1994**, 48, 755–764; b) W. Burchard, *Cellulose* **2003**, 10, 213–225.
- [41] a) B. Morgenstern, T. Röder, *Papier* **1998**, 52, 713–717; b) T. Röder, B. Morgenstern, *Polymer* **1999**, 40, 4143–4147.
- [42] H.-P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, J. Ganster, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1473–1524.
- [43] U. Drechsler, S. Radosta, W. Vorweg, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2023–2030.
- [44] R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 34, 97–103.
- [45] a) D. G. Gray, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1985**, 79, 257–264; b) R. D. Gilbert, *ACS Symp. Ser.* **1990**, 433, 259–272; c) P. Zugenmaier in *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 3 (Hrsg.: D. Demus), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 453–482; d) M. Siekmeyer, H. Steinmeier, P. Zugenmaier, *Macromol. Chem.* **1989**, 190, 1037–1045.
- [46] a) D. G. Gray, *Carbohydr. Polym.* **1994**, 14, 277–284; b) C. Derleth, P. Zugenmaier, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3799–3814.
- [47] M. Müller, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2055–2063.
- [48] J.-X. Guo, D. G. Gray in *Cellulosic Polymers-Blends and Composites* (Hrsg.: R. Gilbert), Hanser/Gardner, München, **1994**, S. 25–45.
- [49] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 130–155.
- [50] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 31–71.
- [51] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 43–82.
- [52] T. R. Dawsey, C. L. McCormick, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1990**, 30, 405–440.
- [53] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 884–887.
- [54] A. Potthast, T. Rosenau, R. Buchner, T. Röder, G. Ebner, H. Brugnachner, H. Sixta, P. Kosma, *Cellulose* **2002**, 9, 41–53.
- [55] G. T. Ciacco, T. F. Liebert, E. Trollini, T. J. Heinze, *Cellulose* **2003**, 10, 125–132.
- [56] K. Saalwächter, W. Burchard, P. Klüfers, G. Kettenbach, P. Mayer, D. Klemm, S. Dugarmaa, *Macromolecules* **2000**, 33, 4094–4107.
- [57] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 155–165.
- [58] M. Vieira, T. Liebert, T. Heinze in *Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers* (Hrsg.: J. F. Kennedy), Woodhead, Cambridge, **2001**, S. 53–60.
- [59] a) J. W. Green in *Methods in Carbohydrate Chemistry* (Hrsg.: R. L. Whistler, J. W. Green, J. N. Be Miller, M. L. Wolfram), Academic Press, New York, **1963**, S. 327–345; b) B. R. Hakness, D. G. Gray, *Macromolecules* **1990**, 23, 1452–1457; c) T. Kondo, D. G. Gray, *Carbohydr. Res.* **1991**, 220, 173–183; d) T. Kondo, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 717–723.

- [60] J. A. Camacho-Gomez, U. W. Erler, D. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 953–964.
- [61] a) H. Kern, S. W. Choi, G. Wenz, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1998**, *39*, 80–81; b) H. Kern, S. W. Choi, G. Wenz, J. Heinrich, L. Ehrhardt, P. Mischnik, P. Garidel, A. Blume, *Carbohydr. Res.* **2000**, *326*, 67–79.
- [62] T. Kondo, A. Isogai, A. Ishizu, J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 55–63.
- [63] a) K. Fischer, S. Spange, S. Fischer, C. Bellmann, J. Adams, *Cellulose* **2002**, *9*, 31–40; b) S. Spange, K. Fischer, S. Pranse, T. Heinze, *Cellulose* **2003**, *10*, 201–212.
- [64] a) D. F. S. Petri, S. W. Choi, H. Beyer, T. Schimmel, M. Bruns, G. Wenz, *Polymer* **1999**, *40*, 1593–1601; b) G. Wenz, P. Liepold, N. Bordeanu, *Macromol. Symp.* **2004**, *210*, 203–208.
- [65] F. X. Redl, O. Köthe, K. Röckl, W. Bauer, J. Daub, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2091–2100.
- [66] M. Acemoglu, E. Kusters, J. Baumann, I. Hernandez, C. P. Mak, *Chirality* **1998**, *10*, 294–306.
- [67] C. Liu, H. Baumann, *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 1297–1307.
- [68] P. Arndt, K. Bockholt, R. Gerdes, S. Huschens, J. Pyplo, H. Redlich, K. Samm, *Cellulose* **2003**, *10*, 75–83.
- [69] a) S. Fischer, H. Leipner, K. Thümmel, E. Brendler, J. Peters, *Cellulose* **2003**, *10*, 227–236; b) S. Fischer, W. Voigt, K. Fischer, *Cellulose* **1999**, *6*, 213–219.
- [70] a) P. Mischnik, J. Heinrich, M. Gohdes, O. Wilke, N. P. Rogmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1985–1995; b) P. Mischnik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1274–1276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1222–1224; c) P. Mischnik, *Cellulose* **2001**, *8*, 245–257; d) P. Mischnik, C. Henning, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 180–184; e) P. Mischnik, J. Heinrich, M. Gohdes, *Papier* **1999**, *53*, 729–743; f) J. Heinrich, P. Mischnik, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3011–3016; g) K. Fischer, R. Koch, M. Fischer, I. Schmidt, *Papier* **1999**, *53*, 722–727; h) U. Drechsler, S. Radosta, W. Vorweg, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2023–2030; i) A. Cohen, H. Schagerlof, C. Nilsson, C. Melander, F. Tjerneld, L. Gorton, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1029*, 87–95; j) P. W. Arisz, H. J. Kauw, J. J. Boon, *Carbohydr. Res.* **1995**, *271*, 1–14; k) S. Horner, J. Puls, B. Saake, E.-A. Kloor, *Carbohydr. Polym.* **1999**, *19*, 1–7; l) J. Puls, S. Horner, T. Kruse, B. Saake, T. Heinze, *Papier* **1998**, *52*, 743–747.
- [71] J. Einfeldt, D. Meißner, A. Kwasniewski, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1419–1472.
- [72] a) C. Clasen, W.-M. Kulicke, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1839–1919; b) N. Schittenhelm, W.-M. Kulicke, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1976–1984.
- [73] a) D. Horton in *New Developments in Industrial Polysaccharides* (Hrsg.: V. Crescenzi, I. C. M. Dea, S. Stivala), Gordon and Breach, New York, **1985**, S. 173–205; b) M. Yalpani, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2957–3020.
- [74] a) B. Philipp, D. Klemm, U. Heinze, *Polym. News* **1999**, *24*, 305–308; b) D. Klemm, L. Einfeldt, *Macromol. Symp.* **2001**, *163*, 35–47.
- [75] Y. Tsunashima, K. Hattori, H. Kawanihi, F. Horii, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 911–1000.
- [76] K. Petzold, D. Klemm, B. Heublein, W. Burchard, G. Savin, *Cellulose* **2004**, *11*, 177–193.
- [77] H. Itagaki, M. Tokai, T. Kondo, *Polymer* **1997**, *38*, 4201–4205.
- [78] a) A. Richter, D. Klemm, *Cellulose* **2003**, *10*, 133–138; b) H. Baumann, C. Liu, V. Faust, *Cellulose* **2003**, *10*, 65–74.
- [79] a) C. Vaca-Garcia, G. Gozzelinoi, W. G. Glasser, M. E. Borredon, *J. Polym. Sci. Part B* **2003**, *401*, 281–288; b) A. Franko, K. C. Seaveg, J. Gumaer, W. G. Glasser, *Cellulose* **2001**, *8*, 171–179; c) H. Matsumura, W. G. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 2254–2261; d) I. Ghosh, K. R. Jain, W. G. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 448–457; e) W. G. Glasser, R. Taib, R. K. Jain, R. Kander, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1329–1340; f) C. M. Buchanan, N. L. Buchanan, J. S. Debenham, P. Gatenholm, M. Jacobsson, M. C. Shelton, T. L. Watterson, M. D. Wood, *Carbohydr. Polym.* **2003**, *23*, 345–357; g) G. Toriz, R. Arvidsson, M. Westin, P. Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 337–345.
- [80] a) T. Heinze, T. Liebert, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1689–1762; b) T. Heinze, T. Liebert, K. Pfeiffer, M. A. Hussain, *Cellulose* **2003**, *10*, 283–296; c) M. A. Hussain, T. Liebert, T. Heinze, *Polym. News* **2004**, *29*, 14–17; d) M. A. Hussain, Dissertation, Universität Jena, **2004**; e) H. M. Spurlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2222–2227; f) T. Heinze, Habilitationsschrift, Universität Jena, **1997**.
- [81] a) C. Altaner, B. Saake, J. Puls, *Cellulose* **2001**, *8*, 259–265; b) C. Altaner, B. Saake, J. Puls, *Cellulose* **2003**, *10*, 85–95; c) C. Altaner, B. Saake, M. Tenkanen, J. Eyzaguirre, C. B. Faulds, P. Biely, V. L. Viikari, M. Siika-aho, J. Puls, *J. Biotechnol.* **2003**, *105*, 95–104.
- [82] a) C. Altaner, B. Saake, J. Puls, *Cellulose* **2003**, *10*, 391–395; b) R. Bayer, H. Lutz in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. 9 (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, F. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville), VCH, Weinheim, **1986**, S. 1–26.
- [83] G. Mann, J. Kunze, F. Loth, H.-P. Fink, *Polymer* **1998**, *39*, 3155–3165.
- [84] H.-P. Fink, H. Dautzenberg, J. Kunze, B. Philipp, *Polymer* **1986**, *27*, 944–948.
- [85] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1991**, S. 69–83.
- [86] H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, F. J. Jürgens, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1919–1920.
- [87] a) H. Bartl, J. Falbe, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E20, **1987**; b) W. P. Pawlowski, R. D. Gilbert, R. E. Forness, S. T. Purington, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1988**, *26*, 1101–1110; c) D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 274–294.
- [88] a) K. Petzold, A. Koschella, D. Klemm, B. Heublein, *Cellulose* **2003**, *10*, 251–269; b) W. Mormann, *Cellulose* **2003**, *10*, 271–281; c) C. A. Brugnes, T. K. Jurrienes, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3966–3969.
- [89] a) W. Mormann, J. Demeter, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1706–1710; b) W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner, *Macromol. Symp.* **2001**, *163*, 48–57; c) W. Mormann, J. Demeter, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1963–1968.
- [90] A. Koschella, T. Heinze, D. Klemm, *Macromol. Biosci.* **2001**, *1*, 49–54.
- [91] P. Mischnik, M. Lange, M. Gohdes, A. Stein, K. Petzold, *Carbohydr. Res.* **1995**, *277*, 179–187.
- [92] a) K. Rahn, M. Diamantoglou, D. Klemm, H. Berghmans, T. Heinze, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *238*, 143–163; b) T. Heinze, K. Rahn, *Papier* **1996**, *12*, 721–729.
- [93] a) E. Heuser, M. Heath, W. H. Shockley, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 670–674; b) S. I. Takahashi, T. Fujimoto, B. M. Barua, T. Miyamoto, H. Inagaki, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 2981–2993; c) R. W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1175–1178; d) C. L. McCormick, T. R. Dawsey, J. K. Newman, *Carbohydr. Res.* **1990**, *208*, 183–191; e) T. R. Dawsey in *Polymer and Fiber Science: Recent Advances* (Hrsg.: R. E. Forness, R. D. Gilbert), VCH, New York, **1992**, S. 157–176; f) K. Rahn, M. Diamantoglou, D. Klemm, H. Berghmans, T. Heinze, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *238*, 143–163; g) R. Hofmann (IG Farben), DE 526479, **1929** [*Chem. Abstr.* **1931**, *25*, 39014]; R. Hofmann (IG Farben), DE 528821, **1929** [*Chem. Abstr.* **1931**, *25*, 44504]; h) T. Eicher, W. Fischer in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 9 (Hrsg.: E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley,

- W. M. Weigert), VCH, Weinheim, **1975**, S. 227–246; i) F. B. Cramer, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3458–3462; j) C. J. Biermann, R. Narayan, *Carbohydr. Res.* **1986**, *153*, C1–C3; k) M. L. Wolfrom, J. C. Sowden, E. A. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1688–1691; l) C. E. Frazier, W. G. Glasser, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, *31*, 634–635; m) G. Siegmund, D. Klemm, *Polym. News* **2002**, *27*, 84–89.
- [94] a) J. Tiller, P. Berlin, D. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1–9; b) J. Tiller, P. Berlin, D. Klemm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 904–915.
- [95] P. Berlin, D. Klemm, J. Tiller, R. Rieseler, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2070–2082.
- [96] a) J. Tiller, P. Berlin, D. Klemm, *Biotechnol. Appl. Biochem.* **1999**, *30*, 155–162; b) J. Tiller, R. Rieseler, P. Berlin, D. Klemm, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1021–1029; c) P. Berlin, D. Klemm, A. Jung, H. Liebegott, R. Rieseler, J. Tiller, *Cellulose* **2003**, *10*, 343–367.
- [97] J. Tiller, D. Klemm, P. Berlin, *Design. Monom. Polym.* **2001**, *4*, 315–328.
- [98] J. Becher, H. Liebegott, P. Berlin, D. Klemm, *Cellulose* **2004**, *11*, 119–126.
- [99] a) T. Teshirogi, H. Yamamoto, M. Sakamoto, *Sen'i Gakkaishi* **1978**, *34*, 510–515; b) S. Imai, M. Muroi, A. Hamaguchi, R. Matsushita, M. Koyama, *Anal. Chim. Acta* **1980**, *113*, 139–147; c) K. Arai, Y. Kanou, *Sen'i Gakkaishi* **1999**, *55*, 356–360; d) T. Heinze, A. Koschella, L. Magdaleno-Maiza, A. S. Ulrich, *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 7–13; e) U. Mais, S. Knaus, W. H. Binder, H. Gruber, *Lenzinger Ber.* **2000**, *79*, 71–76; f) S. Knaus, U. Mais, W. H. Binder, *Cellulose* **2003**, *10*, 139–150.
- [100] G. Siegmund, Dissertation, Universität Jena, **2002**.
- [101] E. Sipahi-Saglam, M. Gelbrich, E. Gruber, *Cellulose* **2003**, *10*, 237–250.
- [102] a) T. Kowalik, H.-J. Adler, A. Plagge, M. Stratmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2064–2069; b) E. Jaehne, T. Kowalik, H.-J. Adler, A. Plagge, M. Stratmann, *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 97–109.
- [103] G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 347–357.
- [104] a) M. Schaub, G. Wenz, G. Wegner, A. Stein, D. Klemm, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 919–922; b) V. Buchholz, G. Wegner, S. Stemme, L. Ödberg, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 399–402.
- [105] V. Buchholz, P. Adler, M. Bäcker, W. Hölle, A. Simon, G. Wegner, *Langmuir* **1997**, *13*, 3206–3209.
- [106] a) F. Loescher, S. Seeger, DE 19736736, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 198049]; b) F. Loescher, T. Ruckstuhl, T. Jaworek, G. Wegner, S. Seeger, *Langmuir* **1998**, *14*, 2786–2789.
- [107] a) S. Diekmann, G. Siegmund, A. Roecker, D. Klemm, *Cellulose* **2003**, *10*, 53–63; b) P. Steinrück, U. Aldinger, O. Hill, A. Hillisch, R. Basch, S. Diekmann, *Anal. Biochem.* **2000**, *286*, 26–34.
- [108] D. F. S. Petri, S. W. Choi, H. Beyer, T. Schimmel, M. Bruns, G. Wenz, *Polymer* **1999**, *40*, 1593–1601.
- [109] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, *Eur. Coat. J.* **2002**, *5*, 70–72.
- [110] a) K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindall, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1605–1688; b) R. Toungh, *Text. Sci. Technol.* **2003**, *13*, 233–281.
- [111] a) H.-G. Poersch-Parcke, R. Kirchner, *Solutions*, Ausg. 2 (Hrsg.: Wolff Cellulosics GmbH), **2003** (www.wolff-cellulosics.de); b) R. Doenges, *Papier* **1997**, *51*, 653–660; c) L. Brandt in *Industrial Polymers Handbook*, Bd. 3 (Hrsg.: E. S. Wilks), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 1569–1613.
- [112] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 17–27.
- [113] K. Götze, *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren*, 3. Aufl., Bd. 1, Springer, Heidelberg, **1967**, S. 1–778.
- [114] J. Gensrich, H. Schleicher in *Cellulosic Man-made Fibres, Proceedings of the Singapore Viscose Chemistry's Seminar*, Akzo-Nobel, April 22–24, **1997**.
- [115] C. Reisinger in *Cellulosic Man-made Fibres, Proceedings of the Singapore Viscose Chemistry's Seminar*, Akzo-Nobel, April 22–24, **1997**.
- [116] M. Voges, M. Brück, H.-P. Fink, J. Gensrich in *Proceedings of the Akzo-Nobel Cellulosic Man-made Fibre Seminar*, Stenungsund, **2000**.
- [117] K. Nishiyama in *Cellulosic Man-made Fibres, Proceedings of the Singapore Viscose Chemistry's Seminar*, Akzo-Nobel, April 22–24, **1997**.
- [118] a) M. Vehviläinen, P. Nousiainen in *Cellulosic Man-made Fibres, Proceedings of the Singapore Viscose Chemistry's Seminar*, Akzo-Nobel, April 22–24, **1997**; b) C. Yamane, M. Mori, M. Saito, K. Okajima, *Polym. J.* **1996**, *28*, 1039–1047.
- [119] H. Boerstel, H. Maatman, J. B. Westerink, B. M. Koenders, *Polymer* **2001**, 7371–7379.
- [120] H. Firgo, M. Eibl, D. Eichinger, *Lenzinger Ber.* **1995**, *75*, 47–50.
- [121] K. Ekman, V. Eklund, J. Fors, J. I. Huttunen, J.-F. Selin, O. T. Turunen in *Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis* (Hrsg.: R. A. Young, R. M. Rowell), Wiley, New York, **1986**, S. 131–148.
- [122] H.-P. Fink, J. Gensrich, R. Rihm, M. Voges, M. Brück in *Proceedings of the 6th Asian Textile Conference*, Hong Kong, August 22–24, **2001**, 1–7.
- [123] F. A. Buijtenhuijs, M. Abbas, A. J. Witteveen, *Papier* **1986**, *40*, 615–619.
- [124] a) U. Wachsmann, M. Diamantoglou, *Papier* **1997**, *51*, 660–665; b) H. Harms, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2003**, *34*, 267–271.
- [125] H. Chanzy, M. Dubé, R. H. Marchessault, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1979**, *17*, 219–226.
- [126] M. Dubé, R. H. Blackwell in *Proceedings of the International Dissolving and Speciality Pulps Conference*, Boston, Tappi Press, **1983**, S. 111–119.
- [127] a) P. Weigel, H.-P. Fink, *Lenzinger Ber.* **1997**, *76*, 115–118; b) H.-P. Fink, P. Weigel, A. Bohn, *Lenzinger Ber.* **1997**, *76*, 119–125.
- [128] W. Y. Luo, *Proceedings of the 11th Annual International TANDEC Nonwovens Conference*, P4.2, Knoxville, **2001**.
- [129] S. Peng, H. Shao, X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1941–1947.
- [130] F. Meister, D. Vorbach, F. Niemz, T. Schulze, E. Taeger, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2003**, *34*, 262–266.
- [131] a) T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1763–1837; b) T. Rosenau, A. Potthast, I. Adorjan, A. Hofinger, H. Sixta, H. Firgo, P. Kosma, *Cellulose* **2002**, *9*, 283–291; c) T. Rosenau, A. Potthast, A. Hofinger, H. Sixta, P. Kosma, *Holzforchung* **2002**, *56*, 199–208; d) A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, *Lenzinger Ber.* **2000**, *79*, 92–96; e) I. Adorjan, J. Sjöberg, T. Rosenau, A. Hofinger, P. Kosma, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 1899–1906; f) T. Rosenau, A. Hofinger, A. Potthast, P. Kosma, *Polymer* **2003**, *44*, 6153–6158.
- [132] a) W. Ruland, *Acta Crystallogr.* **1961**, *17*, 1180–1185; b) C. G. Vonk, *J. Appl. Crystallogr.* **1973**, *6*, 148–152; c) H.-P. Fink, E. Walenta, *Papier* **1994**, *48*, 739–748.
- [133] H.-P. Fink, P. Weigel, H.-J. Purz, *Lenzinger Ber.* **1998**, *78*, 41–44.
- [134] a) E. J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen, K. Joris, P. De Wulf, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 93–99; b) R. Jonas, L. F. Farah, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 101–106; c) R. E. Cannon, S. M. Anderson, *Crit. Rev. Microbiol.* **1991**, *17*, 435–447.

- [135] A. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1886**, 49, 432–439.
- [136] a) P. De Wulf, K. Jores, E. Vandamme, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, 67, 376–380; b) R. M. Brown, Jr., K. Kudlicka, S. Cousins, R. Nagy, *Am. J. Bot.* **1992**, 79, 1247–1258; c) S. Yamanaka, K. Watanabe in *Cellulosic Polymers-Blends and Composites* (Hrsg.: R. D. Gilbert), Hanser, München **1994**, S. 207–215; d) R. Jonas, L. F. Farah, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 101–106; e) C. Tokoh, K. Takabe, M. Fujita, H. Saiki, *Cellulose* **1998**, 5, 249–261.
- [137] a) N. S. P. Hau, J. F. Robyt, *Carbohydr. Res.* **1998**, 313, 125–133; b) N. Carpita, C. Vergara, *Science* **1998**, 279, 672–673; c) S. Salmon, S. M. Hudson, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 37, 99–276.
- [138] H.-P. Fink, H. J. Purz, A. Bohn, J. Kunze, *Macromol. Symp.* **1997**, 120, 207–217.
- [139] O. M. Astley, A. Chanliaud, A. M. Donald, M. J. Gidley, *Int. J. Biol. Macromol.* **2001**, 29, 193–202.
- [140] a) U. Udhardt, Dissertation, Universität Jena, **2004**; b) D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, S. Marsch, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1561–1603; c) S. Marsch, Dissertation, Universität Jena, **2004**; d) M. Seifert, S. Hesse, V. Kabrelian, D. Klemm, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 463–470; e) S. Hesse, Dissertation, Universität Jena, **2005**.
- [141] a) T. Erata, T. Shikano, M. Fujiwara, M. Takai in *Proceedings of the 11th International Cellucon Conference*, Tsukuba, **1999**, 261–268 [*Chem. Abstr.* **2003**, 139, 86827]; b) M. Fujiwara, Y. Osada, S. Yunoki, H. Hono, T. Erata, M. Takai in *Recent Advances in Environmentally Compatible Polyenes* (Hrsg.: J. F. Kennedy), Woodhead, Cambridge, **2001**, S. 359–364.
- [142] „Applications of Bacterial Cellulose“: S. Yamanaka, K. Watanabe in *Cellulosic Polymers-Blends and Composites* (Hrsg.: R. Gilbert), Hanser Gardner, München, **1994**, S. 207–215.
- [143] a) J. K. Park, Y. H. Park, J. Y. Jung, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2003**, 8, 83–88; b) S. Moonmangmee, H. Toyama, O. Adachi, G. Theeragool, N. Lotonge, K. Matsushita, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2002**, 66, 777–783; c) T. Nakai, N. Tonouchi, T. Konishi, Y. Kojima, T. Tsuchida, F. Yoshinaga, F. Sakai, T. Hayashi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 14–18; d) Y. K. Yang, S. H. Park, J. W. Hwang, Y. R. Pyun, Y. S. Kim, *J. Ferment. Bioeng.* **1998**, 85, 312–317.
- [144] D. Klemm, S. Marsch, D. Schumann, U. Udhardt (SurA Chemicals GmbH), Pat.-Nr. W 2001/61026 A 1/2001 [*Chem. Abstr.* **2001**, 618187].
- [145] K. Frankenfeld, M. Hornung, B. Lindner, M. Ludwig, A. Muelversted, H.-P. Schmauder (Forschungszentrum für Medizintechn. und Biotechnologie e.V.), DE 10022751, **2000** [*Chem. Abstr.* **2001**, 134, 152442].
- [146] a) M. Hornung, M. Ludwig, H.-P. Schmauder, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 667; b) S. Mutafov, B. Angelova, H.-P. Schmauder, T. Avramowa, L. Boyadijeva, *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, 84, 160–169.
- [147] T. Nishimura, T. Takano, F. Nakatsubo, K. Murahami, *Mokuzai Gakkaishi* **1993**, 39, 40–47.
- [148] a) F. Nakatsubo in *Wood Cellulose Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: D. N.-S. Hon, N. Shiraishi), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 627–654; b) M. Hori, F. Nakatsubo, *Macromolecules* **2001**, 34, 2476–2481.