

Aufteilung der Cellulose in Moleküle und größere Teilchen bei der Veresterung.

(Beobachtungen mit dem Elektronenmikroskop, der Ultrazentrifuge und der Strömungsdoppelbrechungsapparatur.)

Von

R. Signer, A. Aeby, F. Opderbeck und H. Studer.

Aus dem Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)

Bei orientierenden Untersuchungen über die Strömungsdoppelbrechungen verschiedener Kettenmoleküle in Lösung¹ zeigten sich in den meisten Fällen einfache Beziehungen zwischen den optischen Daten und einigen anderen charakteristischen Größen der Lösung, wie Strömungsgradient, Konzentration des Gelösten, Masse und optische Anisotropie der Kettenmoleküle. Bei den Acetylcellulosen wurden Abweichungen von den allgemeinen Regeln beobachtet². Ein unfraktioniertes Produkt zeigte eine vom Gradienten fast unabhängige, starke Doppelbrechung, eine daraus gewonnene Fraktion gleichen Acetylgehaltes und gleicher Viskosität verhielt sich normal, das heißt die Doppelbrechung der Lösung stieg mit dem Gradienten fast linear an.

Diese Beobachtungen wurden folgendermaßen gedeutet: Die unfraktionierte Acetylcellulose sollte nebst Molekülen gröbere, leicht orientierbare Teilchen enthalten.

Eine genauere Untersuchung führte in den Jahren 1935 bis 1937 *F. Opderbeck* aus³. Zuerst wurde geprüft, ob man das abnormale Ver-

¹ *R. Signer*, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 257 (1930).

² *R. Signer* und *H. Groß*, Z. physik. Chem., Abt. A **165**, 186 (1933).

³ Dissertation *F. Opderbeck*, Über den Lösungszustand acetylierter Cellulose, Bonn 1937. Die Dissertation wurde im chemischen Laboratorium der Universität Bern 1935 bis 1937 ausgeführt.

halten auch bei technisch hergestellten, hoch acetylierten Cellulosen finde. Es zeigte sich, daß die technischen „Triacetate“ die vermuteten größeren Teilchen teils enthielten, teils davon frei waren. Abb. 1 zeigt die Doppelbrechung von zwei derartigen Acetylcellulosen ähnlicher Viskosität $[\eta]$, gelöst in Dioxan (Konzentration 1,1 g in 100 ccm Lösung)⁴.

Nach der früher gegebenen Deutung soll die Acetylcellulose, welche die Kurve 1 liefert, grobdisperse, leicht orientierbare und stark doppelbrechende Teilchen besitzen, das andere Acetat sollte nur aus Makromolekülen bestehen.

Wenn man das Lösungsmittel variiert, bleibt der Kurventypus erhalten. Es wurden außer Dioxan Glykolfomal und Chloroform verwendet. Die größeren Teilchen sind also ziemlich stabil und werden nicht etwa in einem anderen Lösungsmittel zu Molekülen aufgeteilt.

Auch die technischen acetone-löslichen Acetylcellulosen, mit etwa 54% Essigsäure, welche durch teilweise Hydrolyse der „Triacetate“ hergestellt wurden, zerfallen in die zwei Klassen mit und ohne größere Teilchen. Abb. 2 zeigt einige Doppelbrechungskurven, Tabelle 1 gibt Aufschluß über Essigsäuregehalt und Viskosität der Produkte.

Die Zerlegung einer Acetylcellulose mit großen Teilchen neben den

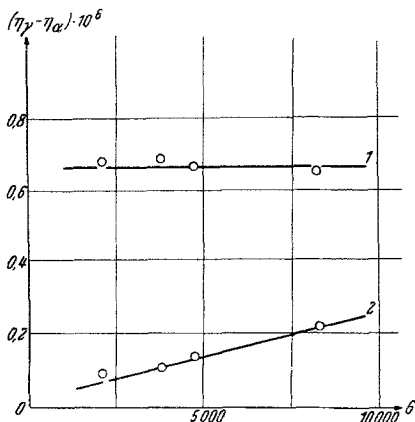


Abb. 1. Strömungsdoppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ von zwei technischen „Triacetylcellulosen“ in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G .
 Kurve 1. Triacetat der Rhodiaseta Freiburg i. Br. mit 59,4% Essigsäure und $[\eta] = 1,88$.
 Kurve 2. Triacetat anderer Herkunft mit 58,9% Essigsäure und $[\eta] = 1,92$.

Tabelle 1. Acetonlösliche Acetate der Abb. 2.

Nr. der Kurve in Abb. 2	Prozent Essigsäure	$[\eta]$	Hergestellt von
1	53,8	2,03	Rhodiaseta Freiburg i. Br.
2	54,2	1,98	
3	53,6	2,01	
4	53,7	1,95	Rhodiaseta Lyon
5	54,1	2,20	Wacker, München

⁴ Unter $[\eta]$ ist der Ausdruck $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$ sehr verdünnter Lösungen verstanden (η = Viskosität der Lösung; η_0 = Viskosität des Lösungsmittels; c = Konzentration in g/100 ccm).

Molekülen durch fraktionierte Fällung zeigt, daß die grobdispersen Anteile sich in den schwerstlöslichen Fraktionen stark anreichern. Zur Fraktionierung wurde die Acetylcellulose in Aceton gelöst und durch Benzolzugabe die Fraktion a_1 ausgefällt. Weitere Benzolzugaben führten zu den Fraktionen a_2 und a_3 . a_1 wurde in b_1 und b_2 zerlegt, b_1 in c_1 und c_2 . Über Acetylgehalte und Viskositäten der Fraktionen gibt Tabelle 2 Aufschluß.

Abb. 3 zeigt die Strömungsdoppelbrechung von Ausgangsmaterial und Fraktionen.

Tabelle 2. Fraktionierung einer Acetylcellulose.

	Essigsäuregehalt	$[\eta]$
Ausgangsmaterial	54,1	2,2
a_1	54,1	2,3
a_2	53,9	1,6
a_3	54,2	1,3
b_1	54,1	2,5
b_2	54,2	1,7
c_1	53,7	2,6
c_2	54,2	1,7

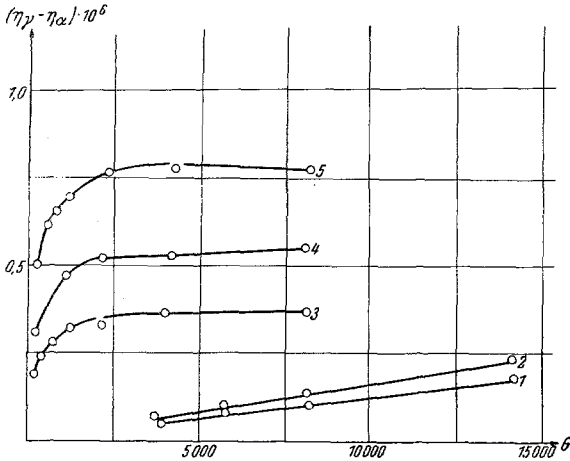


Abb. 2. Strömungsdoppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ von technischen acetonlöslichen Acetylcellulosen, gelöst in Cyclohexanon in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G (Konzentration 1,05 g in 100 cc).

Die erste Aufteilung in a_1 bis a_3 führt zu einer vollständigen Abscheidung der groben Anteile in a_1 . a_2 und a_3 zeigen geringe Doppelbrechung, die fast linear mit der Strömung ansteigt. Die weitere Aufteilung von a_1 in das schwerer lösliche b_1 und das leichter lösliche b_2 gibt nochmals ein praktisch vollständiges Abscheiden der groben Teilchen in der schwerer löslichen Fraktion. Ihre Doppelbrechung ist zirka viermal stärker als diejenige des Ausgangsmaterials, der Gehalt an groben Teilchen dürfte im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf das Vierfache angestiegen sein. Eine weitere Zerlegung von b_1 in c_1 und c_2 gibt keine vollständige Absonderung der groben Teilchen in die schwerer lösliche Fraktion mehr. Auch c_2 zeigt erhebliche Doppelbrechung. Es ist also nur noch eine schwache Anreicherung der groben Teilchen in c_1 gelungen.

Über den Anteil der groben Teilchen in den Acetylcellulosen und in den Fraktionen läßt sich aus den bisher mitgeteilten Versuchen nichts aussagen. Große stabförmige Teilchen verursachen nach früheren Messungen im Vergleich zu Kettenmolekülen außerordentlich starke Doppelbrechungseffekte. Tabakmosaikvirus mit 3 mg Trockensubstanz

in 100 cem gibt schon eine so starke Strömungsdoppelbrechung wie die Fraktion c_1 in Abb. 3⁵. Es ist also durchaus möglich, daß der grobdisperse Anteil in den Acetylcellulosen außerordentlich gering ist. Einige Sedimentationsversuche in der Ultrazentrifuge⁶ mit der Fraktion c_1 der Tabelle 2 geben Aufschlüsse hierüber. Bei einer Lösung mit 0,25 g in 100 cem Aceton ließen sich keine größeren Anteile erkennen. Dies legte die Annahme nahe, daß die gesuchten Teilchen wegen ihrer sehr

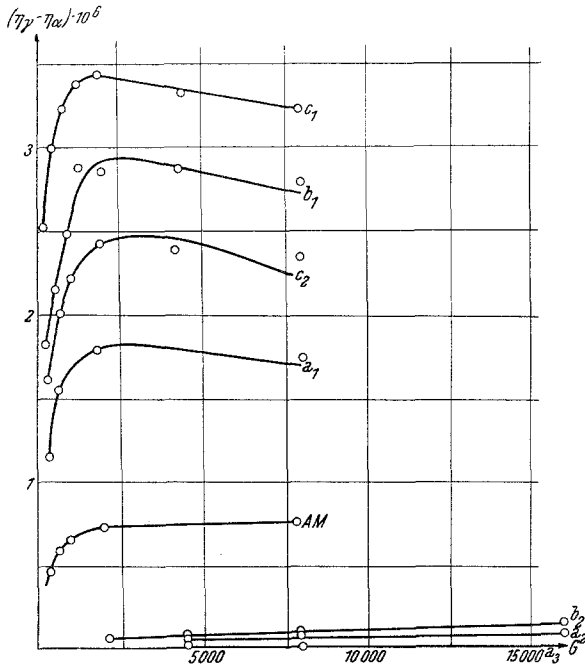


Abb. 3. Strömungsdoppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ von acetonlöslichen Acetylcellulosen in Cyclohexanon in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G (Konzentration 1,05 in 100 cem). AM = Ausgangsmaterial; a_1 bis c_2 = Fraktionen.

großen Masse schon in der Anlaufperiode des Rotors auszentrifugiert werden. Bei einer sehr viel konzentrierteren Lösung sollte die Sedimentation durch die hohe Viskosität, bedingt durch die Kettenmoleküle,

⁵ G. A. Kausche, H. Guggisberg und A. Wissler, Naturwiss. 27, 303 (1939). Alle Konzentrationsangaben dieser Arbeit enthalten den Druckfehler g/cem statt g/Liter.

⁶ Ausgeführt 1938 im physiko-chemischen Laboratorium der Universität Upsala. Herrn Prof. The Svedberg verdanken wir auch an dieser Stelle die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut und die Benützung der Apparate. Einzelheiten über die Messungen mit der Ultrazentrifuge finden sich ebenfalls in der Dissertation F. Opderbeck.

wesentlich verlangsamt sein. Tatsächlich ließen sich in einer Lösung mit 2,0 g in 100 cem Aceton mit der *Lamm*schen Skalenmethode zwei Konzentrationsgradienten beobachten, ein kleiner mit der Sedimentationskonstante $s_{20} = 3,8 \cdot 10^{-13}$ und ein großer mit $s_{20} = 3,0 \cdot 10^{-13}$. Der erste entspricht den groben Teilchen, der zweite den Molekülen. Unter der Annahme eines gleichen Brechungsindex der Moleküle und der groben Teilchen ergibt sich deren Menge zu etwa 2% der gesamten Acetylcellulose. In der nichtfraktionierten Substanz ist die Menge der grobdispersen Anteile demnach unter 1%.

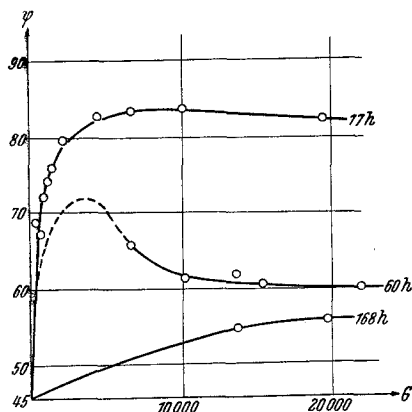


Abb. 4. Orientierungswinkel ψ von iso-Buttersäureestern mit verschiedener Veresterungszeit von 17, 60 und 168 h in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G.

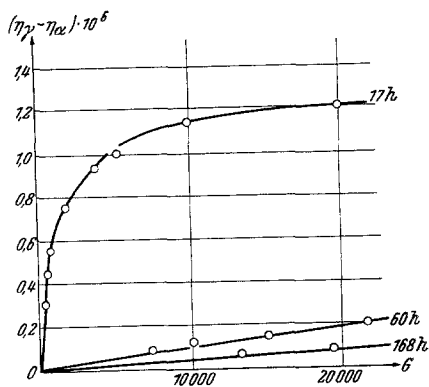


Abb. 5. Strömungsdoppelbrechung von iso-Buttersäureestern mit verschiedener Veresterungszeit von 17, 60 und 168 h in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G.

In den letzten Jahren stellten wir Ester der Cellulose mit Propionsäure, normal- und iso-Buttersäure, iso-Valeriansäure, Hydrozimtsäure, Zimtsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure und Crotonsäure her, wobei in allen Fällen mit der freien Säure unter Zusatz von viel Chloressigsäureanhydrid⁷ und wenig Magnesiumperchlorat als Katalysator gearbeitet wurde⁸. Alle diese Ester enthalten nach der Strömungsdoppelbrechung mehr oder weniger grobdisperse Anteile.

Bei einem an groben Teilchen reichen iso-Buttersäureester wurde geprüft, ob bei längerem Erhitzen in einem ziemlich hochsiedenden Lösungsmittel eine vollständige Zerteilung in Moleküle auftrate. Bei 5minütigem und 1stündigem Kochen in Amylacetat (Sdp. 137°) blieb die Strömungsdoppelbrechung und die Viskosität der Lösung unverändert.

⁷ D. R. P. 516250; E. P. 313408; USA. P. 880420.

⁸ Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der Ester und ihrer Strömungsdoppelbrechung findet sich in der Dissertation *A. Aeby*, Herstellung und Untersuchung von Celluloseestern, Bern 1948.

Die großen Teilchen zerfallen also auch unter dem Einfluß des siedenden Lösungsmittels nicht in Moleküle.

Über den Bau der großen Teilchen gibt folgende Beobachtung einen gewissen Anhaltspunkt. Bei kurzer Einwirkung des Veresterungsgemisches entsteht ein an groben Teilchen reiches Produkt. Bei längerer Reaktionszeit geht der grobdisperse Anteil zurück und verschwindet

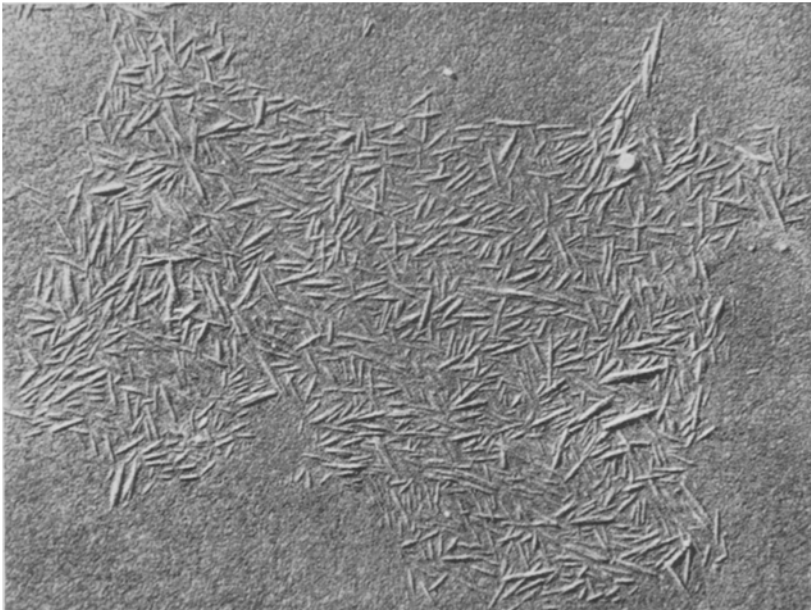


Abb. 6. Elektronenmikroskopisches Bild eines Filmes von Cellulose-iso-Buttersäureester mit groben Teilchen. Vergrößerung 20,000 fach.

bei sehr langem Umsatz ganz. Dies stützt die Vermutung, daß die groben Teilchen gut kristalline Bezirke sind, die anfänglich nur oberflächlich verestert werden. Erst bei sehr langer Einwirkung des Veresterungsgemisches wird die Reaktion auch im Innern des Kristallits vollständig. Folgendes sind die Einzelheiten dieser Versuchsreihe: Je 1 g Baumwollwatte wurde mit 24 g Chloressigsäureanhydrid, 8 g iso-Buttersäure und 16 mg Magnesiumperchlorat bei 60° verschieden lange behandelt. Die Reaktionszeiten waren 17, 60 und 168 Stdn.; die $[\eta]$ -Werte der entstehenden iso-Buttersäureester 1,65, 1,37 und 0,62 (Lösungsmittel: Butylacetat). Lösungen der drei Ester mit 0,5 g in 100 ccm Butylacetat geben Orientierungswinkel Ψ gemäß Abb. 4 und Strömungsdoppelbrechungen entsprechend Abb. 5.

Orientierungswinkel- und Strömungsdoppelbrechungskurven zeigen,

daß nach 17stündiger Veresterung viel, nach 60stündiger Veresterung wenig und nach 168stündiger Veresterung keine grobdispersen Anteile vorhanden sind. Die Auffassung, die groben Anteile seien die bestgeordneten kristallinen Bezirke, bedarf natürlich weiterer Prüfung. Es liegt nahe, diese Teilchen zu isolieren und analytisch zu untersuchen.

Mit dem Elektronenmikroskop können die groben Teilchen, auf deren Gegenwart die Strömungsdoppelbrechung schließen läßt, direkt sichtbar gemacht werden⁹.

Abb. 6 zeigt eine sehr dünne Schicht eines kurzfristig veresterten Cellulose-iso-Butyrats. Es wurde von dem Ester eine 0,2%ige Lösung in Amylacetat hergestellt, die Lösung auf einer Formvarfolie eingedunstet und das Objekt mit Gold unter einem Winkel 1 : 5 bedampft. Man erkennt viele stabförmige Teilchen mit Längen zwischen 1000 und einigen 1000 Å und Breiten von etwa 100 Å. Ferner ist an der Art der Schatten zu sehen, daß die Stäbchen nicht frei auf der Trägerfolie liegen, sondern in einer strukturlosen Masse, den Kettenmolekülen, eingebettet sind.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden aus Mitteln aus den Arbeitsbeschaffungskrediten der schweizerischen Eidgenossenschaft ermöglicht.

Zusammenfassung.

Die Strömungsdoppelbrechung vieler Ester der Cellulose mit organischen Säuren zeigt neben den Kettenmolekülen gröbere, leicht orientierbare Teilchen an. Diese können durch Fraktionierung in den schwerst löslichen Anteilen stark angereichert werden. Sie lassen sich mit der Ultrazentrifuge im Sedimentationsdiagramm erkennen und können elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden.

⁹ Die elektronenmikroskopische Untersuchung wurde von *H. Studer* und *A. Aeby* ausgeführt.