

Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

IV. Optische Untersuchungen

Von

J. Schurz und E. Kienzl

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1957)

Es werden UV-spektrographische, IR-spektrographische und röntgenographische Untersuchungen an Natrium-Carboxymethylcellulose beschrieben. Während die spektrographischen Untersuchungen zeigen, daß keine wesentlichen Fremdgruppen im chemischen Sinn vorhanden sind, ergibt sich aus dem Röntgendiagramm, daß noch Reste der Kristallite der Cellulose II vorliegen (Heizkörper). Diese kristallinen Reste werden mit den in Lösungen beobachtbaren „Gelkörpern“ identifiziert.

Einleitung

Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) ist eine ungemein vielseitig verwendbare Substanz. Neben ihren bekannten Einsatzgebieten ergibt sich infolge ihrer bemerkenswerten rheologischen Eigenschaften auch die Möglichkeit, sie überall dort einzusetzen, wo dergleichen Eigenschaften gefordert werden; ein markantes Beispiel wäre der Ersatz der Bohrschlamme (Bentonit) für die Spülflüssigkeiten der Erdölbohrungen durch Na-CMC-Lösungen. Naturgemäß erhebt sich nun die Frage, wie die Eigenschaften der Na-CMC mit ihrer Struktur zusammenhängen, und damit die Aufgabe ihrer genauen Erforschung, um anschließend jede gewünschte Eigenschaft durch entsprechende Lenkung des Herstellungsprozesses realisieren zu können.

Tatsächlich sind schon viele Arbeiten zu dieser Problemstellung bekannt. *Timell* und *Spurlin*¹ haben die Verteilung der Substituierung untersucht; das gleiche Ziel hatte eine neuere Studie an Hydroxyäthyl-

¹ *T. E. Timell* und *H. M. Spurlin*, Svensk Papperstidn. **55**, 1 (1952).

cellulose². *E. Wurz*³ befaßte sich mit dem Lösungszustand, insbesondere den Quellkörpern sowie mit der DP-Bestimmung. Mit den interessanten rheologischen Eigenschaften befaßten sich neuerdings Forscher der Hercules Powder Company⁴. Sie fanden, daß Na-CMC-Lösungen stets aus einer Solphase und einer wechselnden, durch Zentrifugieren abtrennbaren Gelphase bestünden, wie dies auch schon *Wurz* gefunden hatte. Die Solphase sollte im wesentlichen aus Makromolekülen bestehen und ein gewöhnliches, nicht *Newtonsches* Fließverhalten zeigen (pseudoplastisch), während die Gelphase thixotrop, ja unter Umständen sogar rheopex sein kann. (Mit starken Schubkräften hergestellte Lösungen sind rheopex.) Die genannten Autoren meinen, daß die Gelphase aus nicht dispergierten Kristallitüberresten besteht (nach *G. Dürig* und *A. Banderet*⁵ soll die Gelphase röntgenographisch noch partiell kristallin sein), welche die übrigen gelösten Makromoleküle zu verhältnismäßig großen Aggregaten zusammenhalten (*Van-der-Waals-* und elektrostatische Kräfte), ähnlich wie „eine Klette ein Büschel Haare“. Schubkräfte können diese Aggregate zerreißen und erzeugen so die thixotropen Effekte, die sich unter Umständen über 24 Stdn. erstrecken können. Aus den Hysteresisschleifen der Rheogramme kann man recht weitgehende Schlüsse über die Gebrauchseigenschaften einer Na-CMC ziehen. In NaOH dagegen, ab etwa 5%, finden wir molekulare Dispersion, wie die obigen Autoren in Übereinstimmung mit eigenen Untersuchungen⁶ finden. *A. B. Savage*⁷ findet, daß die Temperaturabhängigkeit von Na-CMC in Wasser exponentiell verläuft, man erhält Gerade im $\log \eta/t$ °C-Diagramm, jedoch sind die Abkühlungskurven tiefer, wenn auch parallel zu den Erhitzungskurven, was mit der Erfahrungstatsache übereinstimmt, daß Na-CMC beim Erhitzen über etwa 80° einen irreversiblen Viskositätsverlust erfährt. Auch das Grenzflächenverhalten von CMC wurde neuerdings studiert, so untersuchten *L. J. Th. Hughes* und *D. B. Fordyce*⁸ die Wassersorption an CMC; und *J. Stawitz*, *W. Klaus* und *H. Krämer*⁹ studierten mittels radioaktiver Markierung das Verhalten von CMC/Wasser-Lösungen an Textilfasern; interessanterweise konnten sie keine Adsorption nachweisen, nur eine sehr geringfügige Menge CMC wurde trotz Spülen zurückgehalten (okkludiert). Zahlreiche

² *I. Croon* und *B. Lindberg*, Svensk Papperstidn. **59**, 794 (1956).

³ *E. Wurz*, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 66 (1953); **55**, 216 (1954); **56**, 285 (1955).

⁴ *E. H. de Butts*, *J. A. Hudy* und *J. H. Elliott*, Ind. Eng. Chem. **49**, 95 (1957). — *E. Ott* und *J. H. Elliott*, Makromol. Chem. **18/19**, 352 (1956).

⁵ *G. Dürig* und *A. Banderet*, Helv. Chim. Acta **33**, 1106 (1950).

⁶ *J. Schurz*, *H. Streitzig* und *E. Wurz*, Mh. Chem. **87**, 520 (1956). — *J. Schurz* und *H. Streitzig*, ibid. **87**, 632 (1956); **88**, 325 (1957).

⁷ *A. B. Savage*, Ind. Eng. Chem. **49**, 99 (1957).

⁸ *L. J. Th. Hughes* und *D. B. Fordyce*, J. Polymer. Sci. **22**, 509 (1956).

⁹ *J. Stawitz*, *W. Klaus* und *H. Krämer*, Kolloid-Z. **150**, 39 (1957).

Untersuchungen, auch neueren Datums, befassen sich mit der Polyelektrolytnatur von CMC. Die vielen Arbeiten, die das abnorme Viskositätsverhalten behandeln, sollen hier nicht besprochen werden (für Literaturhinweise vgl. ^{10, 11, 12}). Doch soll erwähnt werden, daß schon vor einiger Zeit versucht wurde, mittels Leitfähigkeitsmessungen den Substitutionsgrad zu bestimmen¹³ (Leitfähigkeitstitration mit HCl) und eine neuere Arbeit¹⁴ befaßte sich ebenfalls mit der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Substitutionsgrad bei wäßrigen CMC-Lösungen. Es ergab sich, daß die Leitfähigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad abnimmt. In Wasser/Äthanol-Gemischen nimmt sie mit wachsendem Äthanolgehalt ab. Nach den Autoren hängt die Leitfähigkeit von der Zahl der unsubstituierten OH-Gruppen ab. *L. Allgen* und *S. Roswall*¹⁵ studierten das dielektrische Verhalten von CMC/Wasser und fanden ein DK-Inkrement im Gegensatz zu den meisten anderen Polysacchariden, welches der dissoziierbaren Carboxylgruppe zugeschrieben wurde. Das Dipolmoment ergab sich zu ungefähr 1000 D für das CMC-Molekül. Aus Dispersionsmessungen ergibt sich der Schluß, daß konzentrationsabhängige Aggregierungen vorkommen (die Wendepunkte der Dispersionskurven wandern bei sinkender Konzentration gegen niedrigere Frequenzen). Aus der Relaxationszeit ergibt sich für eine Lösung der Konzentration 0,0023% ein Molekulargewicht von etwa 460 000 (DP 2300); dieser Wert ist offenbar um das 4- bis 5fache zu hoch. Obwohl die Abschätzung des Molekulargewichtes aus der Relaxationszeit ganz grob ist, wird man diesen Wert wohl Aggregaten zuordnen müssen. Die Analogie dieser Resultate zu denen unserer rheologischen Studien ist beachtlich.

In der vorliegenden Arbeit haben wir das UV-Spektrum von CMC-Lösungen und das IR-Spektrum von festem CMC aufgenommen. Schließlich wurde noch eine Röntgenaufnahme von CMC-Pulver hergestellt. Es soll nun untersucht werden, was diese Experimente zu unserer Kenntnis der Struktur von CMC beitragen können.

Experimentelles

Die untersuchte Probe war ein kommerzielles Präparat von Na-CMC, Polyfibrone C, das uns von der Zellulosefabrik Hinterberg freundlicherweise

¹⁰ *E. Ott* und *J. H. Elliott*, Makromol. Chem. **18/19**, 352 (1956).

¹¹ *E. Ott* und *H. M. Spurlin*, Cellulose and Cellulose Derivatives, S. 937. New York: Interscience. 1954.

¹² *H. Inagaki*, *S. Hotta* und *U. M. Hiram*, Makromol. Chem. **23**, 1 (1957).

¹³ *R. W. Eyster*, *E. D. Klug* und *F. Diephuis*, Analyt. Chemistry **19**, 24 (1947).

¹⁴ *A. Horovic*, *R. Stamenkovic* und *V. Dragovic*, Glasn. hem. drusta **20**, 95 (1955); ref. Kolloid-Z. **145**, 185 (1956).

¹⁵ *I. Allgen* und *S. Roswall*, J. Polymer. Sci., Sonderheft Makromol. Kolloquium Uppsala (1953).

zur Verfügung gestellt wurde. Seine von *E. Wurz*, Hinterberg, ermittelten Daten waren:

| | |
|------------------------------|---------|
| DP | 510 |
| Quellkörpergehalt | 41% |
| Substitutionsgrad | 0,7 |
| Quellkörper in 6% NaOH | 0,2—1,3 |

Wir konnten noch einen Wassergehalt von 7,35% feststellen. Von dieser Substanz nahmen wir die UV-Spektren in einem *Beckman-DU*-Gerät auf, vor den spektroskopischen Aufnahmen wurden die Lösungen durch Zentrifugieren von Gelkörpern befreit. Das IR-Spektrum wurde in einer *KBr-Pille* (also an der festen Probe) in einem *Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät* ermittelt. Schließlich wurde noch röntgenographisch eine einfache Pulveraufnahme in der *Mark-Kapillare* durchgeführt, wobei die Daten waren: Cu mit Ni-Filter, flacher Film, Belichtung 42 Std., Abstand Film—Präparat 80 mm, Blende 0,45.

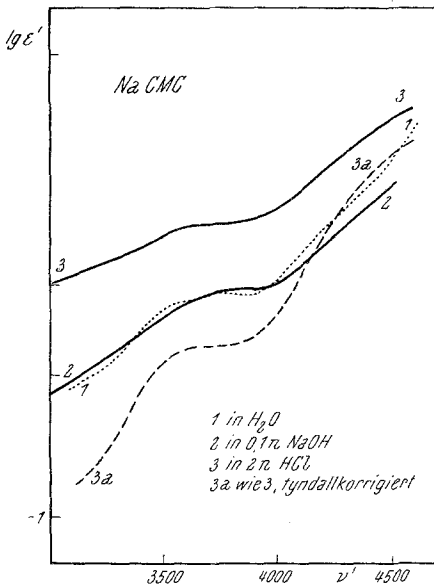


Abb. 1. UV-Spektren von Na-Carboxymethylcellulose-Lösungen

in Einklang. Wir finden zunächst für Na-CMC in Wasser die erwartete Kurve mit der Schulter bei 3700 bis 3800 mm^{-1} . In NaOH als Lösungsmittel finden wir ein fast identisches Spektrum. Wenn wir HCl zusetzen, um die freie Säure zu erhalten, so erfolgt zunächst eine allgemeine Erhöhung und Verflachung der Absorptionskurve, die zweifellos auf Kosten einer stark vermehrten *Tyndall*-Streuung geht. Damit scheint eine leichte Rotverschiebung der Schulter verbunden zu sein, doch ist dieser Effekt äußerst schwach. Nach Anbringung einer graphischen *Tyndall*-

Ergebnisse und Diskussion

1. *Die UV-Spektren:* UV-Untersuchungen an CMC wurden schon von *Treiber* durchgeführt¹⁶. Er fand, daß im wesentlichen das UV-Spektrum der Cellulose vorliegt, also eine recht schwache Eigenabsorption im Gebiet um 3700 mm^{-1} , die sich in der Absorptionskurve als eine Schulter äußert und die wahrscheinlich der Acetalkonfiguration zukommt, wie neuerdings wieder durch Modellversuche wahrscheinlich gemacht wurde¹⁷. Unsere Ergebnisse, in Abb. 1 dargestellt, stehen damit

¹⁶ *E. Treiber* und *W. Felbinger*, Papier 7, 13 (1953). — *E. Treiber*, Kolloid-Z. 130, 39 (1953).

¹⁷ *J. Schurz* und *E. Kienzl*, Mh. Chem. 88, 78 (1957).

Korrektur an der letzten Kurve erhalten wir ein Spektrum, das wiederum die — nun deutlich ausgeprägte — Schulter bei 3700 mm^{-1} zeigt und auch in der Höhe der Extinktion ($\log \epsilon' \sim 0,7$ bis 1) der Cellulose entspricht. Der Neigungskoeffizient der *Tyndall*-Geraden ergab sich zu 1,45, dies deutet auf Teilchen größer als $850 \text{ m}\mu$ hin.

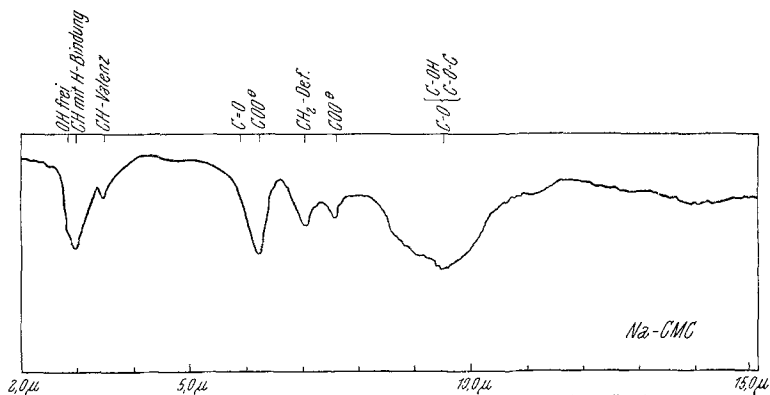


Abb. 2. IR-Spektren von Na-Carboxymethylcellulose (fest, in KBr gepreßt)

2. *Das IR-Spektrum:* Das IR-Spektrum der festen Na-CMC ist in Abb. 2 wiedergegeben. Es können alle beobachteten Banden recht eindeutig zugeordnet werden, und zwar in folgender Weise:

- 2,94 μ OH mit H-Brücken,
- 3,5 „ CH-Valenz,
- 6,24 „ COO-Anion,
- 7,06 „ CH_2 -Def.,
- 7,56 „ COO-Anion,
- 9,5 „ C—O-Valenz (in COH und COC).

Da keine Bande der freien C=O-Gruppe ersichtlich ist (5,8 bis 5,9), liegen offenbar alle Carboxyle als Na-Salz vor und Carbonyle sind nicht in nennenswerter Menge vorhanden. Ebenso scheinen die meisten OH-Gruppen durch H-Brücken beansprucht zu sein, denn an der Stelle der freien OH-Gruppen ($2,8 \mu$) sehen wir höchstens eine kleine Ausbuchtung. Jedoch wird man hier infolge der Breite der Banden wohl nichts Quantitatives sagen können, und überdies ist zu bedenken, daß auch Wasser, welches sowohl aus der Na-CMC als auch aus dem KBr der Pille stammen kann, bei $2,9$ und $6,1 \mu$ absorbiert. So entspricht das IR-Spektrum im großen und ganzen der Erwartung und zeigt, daß keine Fremdgruppen in größerer Menge vorhanden sein können.

3. *Röntgen*: Die Röntgenaufnahme zeigt drei Ringe (Abb. 3), wovon der größte verhältnismäßig gut ausgebildet, der mittlere schwach und verwaschen und der kleinste gerade noch zu sehen ist. Diesen Ringen entsprechen die Abstände: 4,43 Å

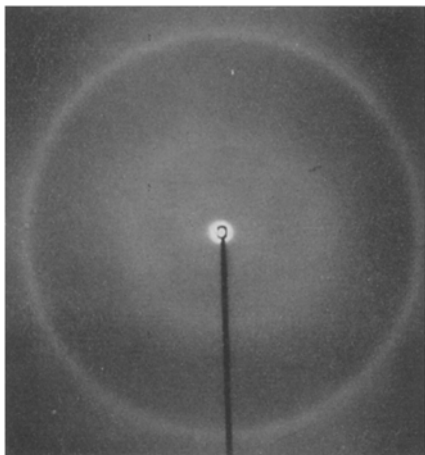


Abb. 3. Röntgendiagramm von fester Na-Carboxymethylcellulose

mittel, 9,4 Å schwach, 26,2 Å sehr schwach. Wir wissen nun aus vielen anderen Untersuchungen¹⁸, daß im Cellulosekristallit der Cellulose II die stärksten Nebenvalenzbindungen zwischen den Ebenen der Glukoseringe vorliegen, was zur Folge hat, daß die entlang der A_0 -Netzebenen in Richtung Ring-zu-Ring aufgefädelt

Glukosereste gewissermaßen als Reaktionseinheiten fungieren („Heizkörper“) und die betreffenden Bindungen besonders fest sind. Dies sind aber die Bindungen, die dem Netzebenenabstand A_3 entsprechen, welcher 4,43 Å beträgt. Wir werden daher wohl annehmen dürfen, daß der relativ gut ausgebildete 4,43-Å-Ring diesem A_3 -Abstand entspricht

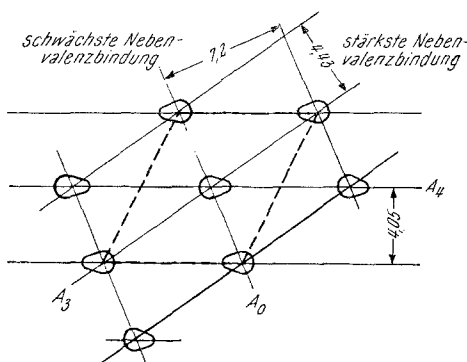


Abb. 4. Schematische Darstellung der Gitterzelle von Cellulose II

— vielleicht ist damit auch der A_4 -Abstand (4,05 Å) verschmolzen. Wenn nun diese „Heizkörper“ reagieren, so muß ihr gegenseitiger Abstand in Richtung Kante-zu-Kante aufgeweitet werden (dies ist zugleich die Richtung, in der die schwächsten Bindungen vorliegen). Einer solchen Aufweitung entlang der A_3 -Ebenen könnte nun der gefundene, schwache 9,4-Å-Ring entsprechen. Offenbar geht diese Aufweitung sehr ungleichmäßig

vor sich und die Ordnung ist so schlecht, daß gerade noch eine schwache Röntgeninterferenz zustande kommt. Diese Verhältnisse sollen durch die Skizze Abb. 4 (Gitterzelle der Cellulose II) etwas

¹⁸ Vgl. J. Schurz, Z. physik. Chem., N. F. 5, 261 (1955).

verdeutlicht werden. Aus diesen Befunden würde also, wenn unsere Interpretation stimmt, folgen: die Bildung der Na-CMC konnte die Kristallite der Cellulose II nicht vollständig zerstören, insbesondere die Bindungen innerhalb der A_0 -Netzebenen sind noch zum Teil vorhanden, das heißt ein Teil der „Heizkörper“ ist noch intakt (dieser Befund ist zu erwarten und deckt sich mit vielen anderen Experimenten bei Cellulosederivaten). Damit ist aber auch erklärt, wieso die Na-CMC-Lösungen einen so hohen Anteil von Gelkörpern haben: diese „Heizkörper“, das heißt Kristallite, bilden wahrscheinlich die Gelkörper! Es wäre interessant zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen dem Gelkörpergehalt und dem Röntgendiagramm aufzufinden ist. Man müßte annehmen, daß ein Präparat, das keine Spur mehr von Röntgeninterferenzen der Cellulose II zeigt, auch nur mehr unbedeutende Mengen von Gelkörpern enthält. Es ist also zu vermuten, daß eine röntgenographische Verfolgung der Carboxymethylierung Aussagen über den Grad des „Durchreagierens“ ermöglichte.

Wir danken unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, für sein förderndes Interesse. Der Zellulosefabrik Hinterberg, besonders Herrn Dr. *E. Wurz*, danken wir für die Überlassung des Materials, und der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für finanzielle Unterstützung.