

Alkalischer Celluloseabbau in Abwesenheit einer wässrig-flüssigen Phase*

Von

Theodor N. Kleinert**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1970)

Beim thermisch-alkalischen Abbau von Baumwoll-Cellulose in Abwesenheit einer wäßr.-flüss. Phase erfolgt rasch Kettenabbau mit jedoch geringem, von den Endgruppen ausgehenden Abschälen (1,8—2,4 Glucose-Einheiten pro Kettenspaltung). Während des Abbaus stehen die Logarithmen der DP_n -Werte und Reaktionszeiten in einem annähernd geradlinigen Verhältnis. Die Cellulosen erwiesen sich auch bei weit fortgeschrittenem Kettenabbau als kristallin.

Alkaline Degradation of Cellulose in Absence of an Aqueous Liquid Phase

In thermal alkaline degradation of cotton cellulose in absence of an aqueous-liquid phase, rapid chain splitting takes place, however, with little peeling-off involving the end groups (1.8—2.4 glucose units per chain splitting). During degradation, the logarithms of the DP_n -values and reaction times exhibit an approximate straight-line relationship. The celluloses were found to be crystalline even at far advanced chain splitting.

Der heterogene alkalische Celluloseabbau ist wissenschaftlich und auch technisch interessant. Im wäßrigen System sind zwei unterschiedliche Abbaureaktionen bekannt, nämlich die zur Kettenkürzung führende Spaltung glucosidischer Bindungen und das von den reduzierenden Endgruppen ausgehende Abschälen der Ketten (peeling off). Vor kurzem ist die Kinetik dieser beiden Abbauvorgänge an Baumwoll-Cellulosen näher untersucht worden^{1, 2}. Dabei ergab sich, daß die Kettenspaltung in Reaktionen von erster Ordnung vor sich geht.

* Kurzbericht über bereits vor einiger Zeit am Pulp and Paper Research Institute of Canada durchgeführte Untersuchungen.

** Dr. *Theodor N. Kleinert*, 120 Embleton Crescent, Pointe Claire, Que., Canada.

¹ *Yuan-Zong Lai* und *K. V. Sarkanen*, Cellulose Chem. and Technol. **1**, 517 (1967).

² *D. W. Haas*, *B. F. Hrutjfiord* und *K. V. Sarkanen*, J. Appl. Polymer Sci **11**, 587 (1967).

In den vorliegenden Untersuchungen ist der alkalische Celluloseabbau bei erhöhter Temperatur in Abwesenheit einer wäßrig-flüssigen Phase bei gewöhnlichem Druck und entsprechend niederen Wasserdampf-Partialdrucken geprüft worden.

In Vorversuchen war gefunden worden, daß unter diesen Bedingungen der durch Viskositätsmessungen verfolgbare Kettenabbau von Cellulose rasch erfolgt. Weiters ergab sich, daß beim fortschreitenden Abbau kurzkettinge Celluloseanteile entstehen, die beim turbulenten Suspendieren der Proben in Wasser Gele bilden. Ein Weg mußte gesucht werden, Alkali und die beim Abschälen vom Ende aus entstehenden Abbauprodukte aus den Proben herauszulösen, die kurzkettingen Celluloseanteile jedoch in den Rückständen zurückzuhalten. Extraktion der Proben mit 80proz. Äthanol zeigte sich für eine solche Trennung geeignet.

Als Versuchsmaterial wurde amerikanische Baumwolle verwendet. Kardenband aus chemisch nicht vorbehandelter Baumwolle wurde in etwa 2 mm lange Stapel geschnitten und das so erhaltene kurzfasrige Material in der für die Herstellung von Standard-Cellulose gebräuchlichen Weise³ gereinigt. Danach wurde das Material 24 Stdn. in 0,1M-Natriumborhydridlösung reduziert und anschließend mit destill. Wasser chemikalienfrei gewaschen.

Die thermischen Abbauprobe wurden bei atmosphärischem Druck in einer Glasapparatur in überhitztem Wasserdampf durchgeführt. Das trockene Cellulosematerial wurde zunächst 24 Stdn. bei Raumtemp. und unter N₂ mit entlüfteter chemisch reiner 10proz. NaOH getränkt. Dann wurde der Laugenüberschuß durch Zentrifugieren entfernt. Etwa 17,5% NaOH, bez. auf absol. trockene Cellulose, blieben im Fasermaterial zurück. Anschließend wurde das Material 16 Stdn. bei konstanter Temp. (etwa 0° C) im Vak. getrocknet. Der bei Alkalisierung und Trocknen eingetretene Abfall der Celluloseviskosität betrug weniger als 10% des Ausgangswertes.

Vakuumtrocknung und anschließende isotherme Behandlung des alkalibehandelten Cellulosematerials im überhitzten Wasserdampf wurden aufeinanderfolgend in ein und demselben Gefäß durchgeführt. Dieses hatte einen konischen Boden mit an der tiefsten Stelle eingeschmolzenem Dampfzuleitrohr, und besaß weiters einen seitlichen, verschließbaren Ansatz zur Probenentnahme. Der eingeschliffene Deckel hatte ein bis etwa ins untere Drittel des Reaktionsraumes reichendes genaues Thermoneter sowie ferner einen verschließbaren Dampfauslaß.

Bei der Versuchsdurchführung wurde eine genau gewogene Menge des mit Alkali getränkten Cellulosematerials in das Reaktionsgefäß eingetragen und darin zunächst der oben angeführten Vakuumtrocknung unterworfen. Zur Herstellung des bei den Abbauprobe benutzten überhitzten Wasserdampfes wurde von Sattedampf ausgegangen, der in einer Glasapparatur aus entlüftetem Wasser bei geringem Überdruck

³ W. M. Corbett, in: „Methods in Carbohydrate Chemistry“, Vol. III, p. 3—4 (R. L. Whistler, Editor) Academic Press, New York 1963.

(etwa 50 cm Wassersäule) erzeugt wurde. Dieser Dampf wurde in einer Kupferrohrspirale auf die gewünschte Temp. überhitzt. Bei Versuchsbeginn wurde durch Öffnen eines Nadelventils überhitzter Wasserdampf in das noch evakuierte Reaktionsgefäß eingeleitet, wobei dieses rasch in ein auf Reaktionstemp. beheiztes Glykolbad eingesenkt wurde. Unmittelbar anschließend wurde auch der Dampfauslaß geöffnet. Durch den entstehenden Dampfstrom wurde die Probe in eine wirbelnde Bewegung versetzt (spouting), und so rasche gleichmäßige Erhitzung der im Dampf suspendierten Teilchen bewirkt; etwa zehn Sekunden nach Beginn der Dampfströmung zeigte sich am Thermometer des Reaktionsgefäßes Temperaturkonstanz. Von diesem Zeitpunkt an wurden die Reaktionszeiten gemessen. Hauptversuchsreihen wurden bei 120° C und 180° C durchgeführt. Zu bestimmten Reaktionszeiten wurden Teilproben aus dem Reaktionsgefäß zur Untersuchung entnommen. Dies erfolgte durch kurzes Öffnen einer Verbindung des Entnahmestutzens mit einer geringen Unterdruck aufweisenden, mit CO₂-Schnee gekühlten Vorlage; so wurde die durch den Druckunterschied in die Vorlage geblasene kleine Probenmenge rasch gekühlt und damit der thermische Abbau zum Stillstand gebracht. Das Gewicht der Probe wurde bestimmt und diese zur Bestimmung des Celluloserückstandes mit 80proz. Äthanol extrahiert. Der erfolgte Kettenabbau wurde durch den Abfall der Kupferäthylen-diamin-Viskosität⁴ mit fortschreitender Reaktionszeit bestimmt. Aus den betreffenden Grenzkviskositäten wurden in bekannter Weise⁵ die DP_n -Werte berechnet. Der DP_n -Abfall erwies sich nur zu Anfang der Reaktionen von erster Ordnung. Bei fortgesetztem isothermen Abbau näherte sich die Abhängigkeit des $\log DP_n$ von \log Reaktionszeit einer geradlinigen Beziehung. Dies ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Aus den alkohol. Probenextrakten wurde der Alkohol abdestilliert und im Rückstand die Summe der organischen Substanzen durch totale Naßverbrennung mit dem Jodat-Schwefelsäuregemisch⁶ bestimmt. Da der Oxidationsgrad dieses Gemisches organischer Substanzen dem von Cellulose nahekam, konnten die Verbrennungswerte als Maß für die beim Abbau löslich gewordenen Celluloseanteile benutzt werden. Pro Kettenspaltung errechnete sich in der Versuchsreihe bei 120° C ein Celluloseverlust von etwa 1,8 Glucoseeinheiten und in jener bei 180° C ein solcher von 2,4 Glucoseeinheiten. Demzufolge hatte kein wesentliches, von den Kettenenden ausgehendes Abschälen stattgefunden. Daraus wird geschlossen, daß für diese Art von Celluloseabbau die Gegenwart einer wäßrig-flüssigen Phase wesentlich ist.

Alle in obiger Weise abgebauten Celluloseproben, einschließlich jener, deren DP_n -Werte bei etwa 200 oder darunter lagen, erwiesen sich als kri-

⁴ TAPPI Standard Methode T 230su-66.

⁵ Earl Immergut, B. Ranby und H. Mark, Ind. Engng. Chem. **45**, 2483 (1953).

⁶ T. N. Kleinert und W. Wincor, Holzforschung **10**, 80 (1956).

stallin (Abb. 2). Im allgemeinen zeigten die stark abgebauten Cellulosen physikalische Eigenschaften, wie sie bei den durch weitgehende saure Hydrolyse hergestellten „level-off DP“ Cellulosen⁷ gefunden wurden. Beispielsweise ließen sie sich durch turbulentes Suspensieren in Wasser zum

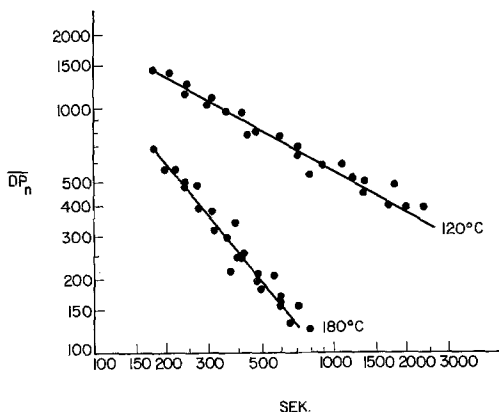


Abb. 1. Abnahme der DP_n -Werte mit zunehmender Reaktionszeit

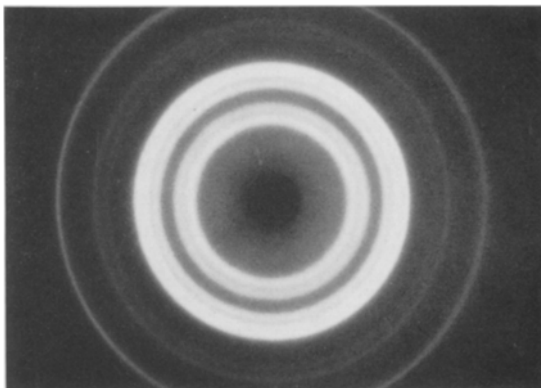


Abb. 2. Röntgen-Diagramm einer auf etwa DP_n 200 abgebauten Cellulose

Teil in beständige Gele überführen. Zum Unterschied von den durch saure Hydrolyse hergestellten Produkten, zeigten jedoch die alkalisch abgebauten Cellulosen nur niedrige Kupferzahlen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß beim alkalischen Celluloseabbau in Abwesenheit einer wäßrig-flüssigen Phase ein rascher, durch Viskositätsbestimmungen meßbarer Kettenabbau, aber nur in geringem Maße ein endweises Abschälen der Ketten erfolgt.

⁷ O. A. Battista und P. A. Smith, Ind. Engng. Chem. **54**, 20 (1962).

Dieser Befund spricht dafür, daß für das Abschälen ionische Vorgänge wesentlich sind. Im Gegensatz dazu gehen unter den angewandten Bedingungen, wie bereits früher gezeigt worden ist⁸, die Kettenspaltungen in radikalischen Reaktionen vor sich.

⁸ *T. N. Kleinert*, TAPPI **49**, 126 (1966); *T. N. Kleinert* und *J. R. Morton*, Nature **196**, 334 (1962).