

# 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 Bohrschlamma (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*<sup>1</sup> haben die Verteilung der Substituierung untersucht; das gleiche Ziel hatte eine neuere Studie an Hydroxyäthyl-

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

cellulose<sup>2</sup>. *E. Wurz*<sup>3</sup> 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 Company<sup>4</sup>. Sie fanden, daß Na-CMC-Lösungen stets aus einer Solphase und einer wechselnden, durch Zentrifugieren abtrennbarer Gelphase bestünden, wie dies auch schon *Wurz* gefunden hatte. Die Solphase sollte im wesentlichen aus Makromolekülen bestehen und ein gewöhnliches, nicht *Newton*sches Fließverhalten zeigen (pseudo-plastisch), 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 Kristallüberresten besteht (nach *G. Dürig* und *A. Banderet*<sup>5</sup> 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 Untersuchungen<sup>6</sup> finden. *A. B. Savage*<sup>7</sup> 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*<sup>8</sup> die Wassersorption an CMC; und *J. Stawitz, W. Klaus* und *H. Krämer*<sup>9</sup> 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

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

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

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

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

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

<sup>7</sup> *A. B. Savage*, Ind. Eng. Chem. **49**, 99 (1957).

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

<sup>9</sup> *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. <sup>10, 11, 12</sup>). Doch soll erwähnt werden, daß schon vor einiger Zeit versucht wurde, mittels Leitfähigkeitsmessungen den Substitutionsgrad zu bestimmen<sup>13</sup> (Leitfähigkeitstirration mit HCl) und eine neuere Arbeit<sup>14</sup> 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*<sup>15</sup> 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, Polyfibron C, das uns von der Zellulosefabrik Hinterberg freundlicherweise

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

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

<sup>12</sup> *H. Inagaki*, *S. Hotta* und *U. M. Hirami*, *Makromol. Chem.* **23**, 1 (1957).

<sup>13</sup> *R. W. Eyler*, *E. D. Klug* und *F. Diephuis*, *Analyt. Chemistry* **19**, 24 (1947).

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

<sup>15</sup> *L. 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 Stdn., Abstand Film—Präparat 80 mm, Blende 0,45.

## Ergebnisse und Diskussion

1. *Die UV-Spektren:* UV-Untersuchungen an CMC wurden schon von *Treiber* durchgeführt<sup>16</sup>. Er fand, daß im wesentlichen das UV-Spektrum der Cellulose vorliegt, also eine recht schwache Eigenabsorption im Gebiet um  $3700 \text{ mm}^{-1}$ , die sich in der Absorptionskurve als eine Schulter äußert und die wahrscheinlich der Acetalkonfiguration zukommt, wie neuerdings wieder durch Modellversuche wahrscheinlich gemacht wurde<sup>17</sup>. Unsere Ergebnisse, in Abb. 1 dargestellt, stehen damit

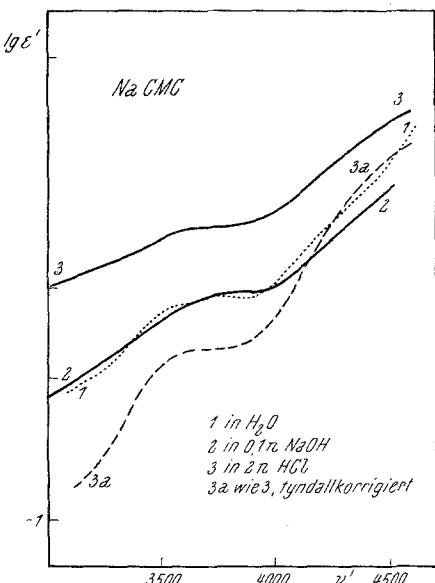


Abb. 1. UV-Spektren von Na-Carboxymethylcellulose-Lösungen

in Einklang. Wir finden zunächst für Na-CMC in Wasser die erwartete Kurve mit der Schulter bei  $3700$  bis  $3800 \text{ mm}^{-1}$ . 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-

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

<sup>17</sup> *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  $3700 \text{ mm}^{-1}$  zeigt und auch in der Höhe der Extinktion ( $\log \varepsilon' \sim 0,7$  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.

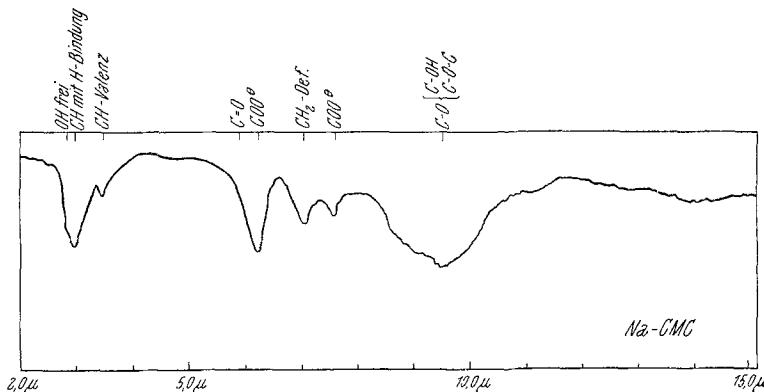


Abb. 2. IR-Spektren von Na-Carboxymethylcellulose (fest, in KBr gepreßt)

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  $\mu$  OH mit H-Brücken,
- 3,5 „, CH-Valenz,
- 6,24 „, COO-Anion,
- 7,06 „, CH<sub>2</sub>-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

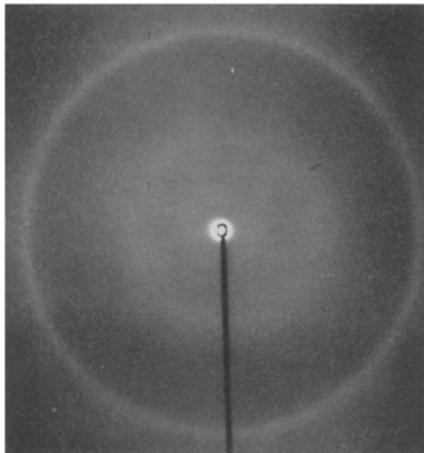


Abb. 3. Röntgendiagramm von fester Na-Carboxymethylcellulose

welcher 4,43 Å beträgt. Wir werden daher gut ausgebildete 4,43-Å-Ring diesem  $A_3$ -Abstand entspricht

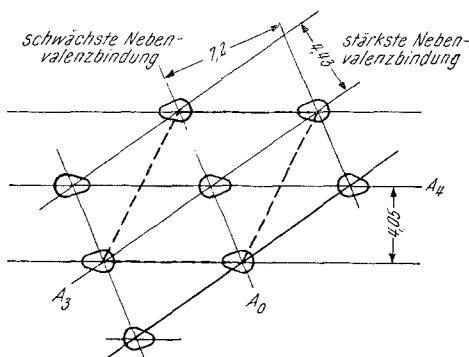


Abb. 4. Schematische Darstellung der Gitterzelle von Cellulose II

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

verdeutlichen. Wir wissen nun aus vielen anderen Untersuchungen<sup>18</sup>, 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 aufgefächelten Glukosereste gewissermaßen als Reaktionseinheiten fungieren („Heizkörper“) und die betreffenden Bindungen besonders fest sind. Dies sind aber die Bindungen, die dem Netzebenenabstand  $A_3$  entsprechen, — 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

<sup>18</sup> 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  $A_6$ -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.