



Doctoral Thesis

## Zugänglichkeit von Chemiezellstoffen und Reaktionsverhalten bei Carboxymethylierung

**Author(s):**

Carraro, Luciano

**Publication Date:**

2005

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005048515> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 15952

# Zugänglichkeit von Chemiezellstoffen und Reaktionsverhalten bei Carboxymethylierung

Abhandlung  
zur Erlangung des Titels

Doktor der Wissenschaften

der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

**Luciano Carraro**  
Dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 26. März 1972  
von Winterthur ZH und Vicenza (Italien)

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Ulrich W. Suter, Referent  
PD Dr. Mihály Bariska, Korreferent  
Prof. Dr. Peter Niemz, Korreferent

2005

## 1 Zusammenfassung

Chemiezellstoff wird aus Holz, nach dem Sulfit- oder Vorhydrolyse-Sulfat-Verfahren, oder Baumwolle gewonnen und besteht aus gereinigter Cellulose. Derivate der Cellulose finden vielfältige Anwendung in Life Science und Technik. Diese Arbeit befasst sich mit dem Zusammenhang zwischen der Zugänglichkeit der Cellulose in kommerziellen Chemiezellstoffen und den Eigenschaften von daraus hergestellter Carboxymethylcellulose, um Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten der Cellulose zu ziehen.

Eingesetzt wurden vier Fichtensulfitzellstoffe mit abgestuften durchschnittlichen Polymerisationsgraden, ein Linterszellstoff, ein Vorhydrolysesulfat-Eukalyptuszellstoff und ein Vorhydrolysesulfat-Nadelholzzellstoff. Um Unterschiede im Reaktionsverhalten der Chemiezellstoffe besser zu erkennen, wurde in der Carboxymethylierungsreaktion ein niedriger Substitutionsgrad angesteuert.

Die Bestimmung der Zugänglichkeit der Cellulose erfolgte über Weitwinkelröntgenstreuung, Wasserdampfsorption, Iodsorption und Wasserrückhaltevermögen. Die Röntgenbeugungsspektren geben über den Massenanteil der kristallinen Cellulose und die Abmessungen der Kristallite Aufschluss. Die Wasserdampfsorption liefert Angaben über die innere Oberfläche und die Porengrößenverteilung. Die Iodsorption misst den für wässrige Lösungen unmittelbar zugänglichen Anteil der Cellulose im amorphen Bereich und an der Oberfläche von Kristalliten. Das Wasserrückhaltevermögen gibt das Gesamtvolumen des Porensystems an.

Die Eigenschaften der Carboxymethylcellulose wurden anhand des Löserückstands, den rheologischen Eigenschaften ihrer wässrigen Lösungen und mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Der Löserückstand ist der in Wasser unlösliche Anteil der Carboxymethylcellulose. Die rheologischen Untersuchungen umfassten die Ruhescherviskosität von 1%igen, 2%igen und 4%igen Carboxymethylcellulose-Lösungen und ihren Zusammenhang mit dem durchschnittlichen Polymerisationsgrad der eingesetzten Cellulose, die Bestimmung der Lösungsstruktur sowie die Berechnung der relativen Molmassenverteilung aus den Fließkurven und ihre Übereinstimmung mit dem Modell der wahrscheinlichsten Verteilung. Mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

wurden die Molfraktionen der acht verschiedenen substituierten Glucosen im Säurehydrolysat der Carboxymethylcellulose gemessen und daraus die durchschnittlichen Substitutionsgrade der Proben und die relativen Reaktivitätskonstanten der drei Hydroxylgruppen in der Anhydroglucoseeinheit berechnet. Die gemessenen Molfraktionen wurden mit einem statistischen Modell verglichen.

Mit zunehmender Kristallinität und Kristallitdimensionen in der Cellulose der Fichtensulfitzellstoffe nimmt auch der Löserückstand von daraus mit 0.7 mol Monochloressigsäure pro mol Anhydroglucoseeinheit hergestellter Carboxymethylcellulose zu. Das Verhältnis der Ruhescherviskosität von Carboxymethylcellulose-Lösungen zum durchschnittlichen Polymerisationsgrad der Cellulose steigt mit der inneren Oberfläche, dem Volumen von Poren mit Radien zwischen 1.0 nm und 1.6 nm sowie dem Wasserrückhaltevermögen der Zellstoffe. Ein Fichtenzellstoff mit durchwegs ungünstigen Werten aus den vier Messmethoden erwies sich auch als weniger geeignet für die Carboxymethylierung, dessen Produkt weniger löslich war, eine zu tiefe Ruhescherviskosität ergab und dessen relative Molmassenverteilung am schlechtesten der wahrscheinlichsten Verteilung entsprach.

Der Vergleich mit Zellstoffen anderer biogener Herkunft und Herstellungsweise zeigt bei Zellstoffen aus Eukalyptus und Nadelholz, beide nach dem Vorhydrolyse-Sulfatverfahren gewonnen, wieder die Abhängigkeit der Ruhescherviskosität von Carboxymethylcellulose-Lösungen von der inneren Oberfläche, dem Volumen von Poren mit Radien zwischen 1.0 nm und 1.6 nm sowie dem Wasserrückhaltevermögen des Zellstoffs. Der Löserückstand der Carboxymethylcellulose nimmt mit steigender Kristallinität des ursprünglichen Zellstoffs zu. Die Zellstoffparameter von Linters lassen im Vergleich zu den anderen Zellstoffen ein ungünstiges Reaktionsverhalten erwarten. Die daraus hergestellte Carboxymethylcellulose weist einen hohen Löserückstand und die schlechteste Übereinstimmung der relativen Molmassenverteilung mit der wahrscheinlichsten Verteilung auf, erreicht aber, gemessen am durchschnittlichen Polymerisationsgrad der Cellulose, eine relativ gute Ruhescherviskosität. Der Übergang von carboxymethylierten Celluloseketten aus der übermolekularen Struktur in die umgebende Lösung wurde vermutlich vom Umstand begünstigt, dass der in dieser Arbeit untersuchte Linterszellstoff die kürzesten

Celluloseketten besass. Ebenfalls möglich ist eine für den Lösungsvorgang günstigere Fibrillarstruktur von Linters gegenüber Zellstoffen aus Holz.

Die Analyse der Monomerfraktionen zeigte für die Carboxymethylcellulose aus dem Fichtensulfitzellstoff die geringste Substitution an den Positionen 3 und 6 der Anhydroglucoseeinheit, deren Hydroxylgruppen in den kristallinen Bereichen der ursprünglichen Cellulose I über Wasserstoffbrücken verbunden sind und erst durch Alkalisierung für die Carboxymethylierung verfügbar werden. Gleichzeitig unterscheidet sich die Höhe der Substitution an der Position 2, diejenige mit der höchsten relativen Geschwindigkeitskonstante, nicht von derjenigen der anderen Carboxymethylcellulosen und legt den Schluss einer niedrigeren Aktivierbarkeit durch Natronlauge nahe. Bei der verwendeten Temperatur von 65 °C für die Veretherungsreaktion nach Williamson lagen die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Carboxymethylierung für die Hydroxylgruppen an den Positionen 2, 3 und 6 der Anhydroglucoseeinheiten über alle Proben hinweg bei  $k_2 : k_3 : k_6 = 1.78 : 1 : 1.62$ .

## 2 Abstract

Dissolving pulp is gained from wood by the sulfite or prehydrolysis sulfate process or from cotton and consists of purified cellulose. Cellulose derivatives are widely used in life science and technique. This work addresses the interrelation between cellulose accessibility in dissolving pulps used for commercial purposes and the properties of carboxymethyl cellulose produced out of dissolving pulp to draw conclusions about the reaction behavior of cellulose.

We used spruce sulfite pulp with graded average polymerization degree, linters pulp, prehydrolysis sulfate eucalyptus pulp and prehydrolysis sulfate softwood pulp. In the carboxymethylation reaction a low degree of substitution was envisaged to achieve a better detection of different reaction behaviors.

We determined the cellulose accessibility by wide angle X-ray scattering, water vapor sorption, iodine sorption, and water retention value. The X-ray scattering spectra gave us information about the crystalline cellulose mass fraction and the dimensions of the crystallites. The water vapor sorption delivered data on the inner surface and the pore size distribution. The iodine sorption measured the cellulose portion directly accessible for aqueous solutions in the amorphous domain and on the crystallite surface. The water retention value indicated the total volume of the pore system.

The properties of the carboxymethyl cellulose were verified on the basis of the insoluble residue, the rheological properties of its aqueous solutions and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. The insoluble residue is the part insoluble in water. The rheological investigation covered the zero-shear viscosity of 1%, 2% and 4% carboxymethyl cellulose solutions and its connection with the average polymerization degree of the cellulose used, the determination of the solution structure as well as the calculation of the relative molar mass distribution from the flow curves and its concordance with the most probable distribution model. The mole fractions of the eight different substituted glucoses in the acid hydrolyzate of the carboxymethyl cellulose were measured with  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. These mole fractions allowed us to calculate the average degree of substitution of the samples and the relative reactivity

constants of the three hydroxyl groups. The measured mole fractions were then compared to a statistical model.

The insoluble residue of carboxymethyl cellulose produced with 0.7 moles monochloroacetic acid per mole anhydroglucose unit rose with increasing crystallinity and crystallite dimensions in the spruce sulfite pulp. The ratio of the zero-shear viscosity to the average polymerization degree of the cellulose rose with the inner surface, the volume of pores with radii between 1.0 nm and 1.6 nm and the water retention value of the pulps. A spruce sulfite pulp with unfavourable values from the four measurement methods turned out to be less suitable for the carboxymethylation. The carboxymethylation product of this pulp was less soluble, attained a lower zero-shear viscosity and its relative molar mass distribution complied the less with the most probable distribution.

The comparison of pulps with other biogenous origin and means of production, pulps from eucalyptus and softwood, both produced by the prehydrolysis-sulfate process, showed again the dependence of the zero-shear viscosity of carboxymethyl cellulose solutions on the inner surface, the volume of pores with radii between 1.0 nm and 1.6 nm as well as the water retention value of the pulp. The insoluble residue of the carboxymethyl cellulose increases with rising crystallinity of the original pulp.

The pulp parameters of linters anticipated a disadvantageous reaction behaviour compared to the other pulps. The carboxymethyl cellulose produced from it features a high insoluble residue and the worst compliance of the relative molar mass distribution with the most probable distribution model but reaches a relatively good zero-shear viscosity when compared to the average polymerization degree of the cellulose. Probably the circumstance that the linters pulp studied in this work had the shortest cellulose chains favoured the transfer of carboxymethylated cellulose chains from the supramolecular structure into the surrounding solution. Alternatively, the fibrillar structure of linters could be more favourable to the solution process as that from wood pulps.

The monomer fraction analysis showed the least substitution at the anhydro glucose unit positions 3 and 6 of carboxymethyl cellulose produced from the spruce sulfite

pulp. The hydroxyl groups at these positions are linked through hydrogen bonds in the crystalline domains of the original cellulose I and become available for carboxymethylation only by alkalization. At the same time the amount of substitution at the position 2, the one with the highest relative reaction constant, does not differ from those of the other carboxymethyl celluloses and suggests the reasoning of a lower activation through sodium hydroxide solution.

At the applied temperature of 65 °C for the etherification reaction according to Williamson the relative reaction rate constants for the carboxymethylation at the positions 2, 3 and 6 of the anhydro glucose units were  $k_2 : k_3 : k_6 = 1.78 : 1 : 1.62$  for all samples.