

7 Cellulose

Die höheren Pflanzen benutzen Cellulose, um zugfeste Gewebe aufzubauen. Diese eignet sich dazu besonders gut, weil sie aus sehr langen, linearen Molekülketten besteht, die sich durch Wasserstoff-Brücken fest miteinander verbinden können. Weil die Zugfestigkeit eine so wichtige und so schwierig zu erreichende Eigenschaft ist, kommt auch Cellulose in allen höheren Pflanzen vor und bildet die Hauptmasse aller auf der Erde vorkommenden organischen Verbindungen (molekularer Aufbau siehe Abbildung 1).

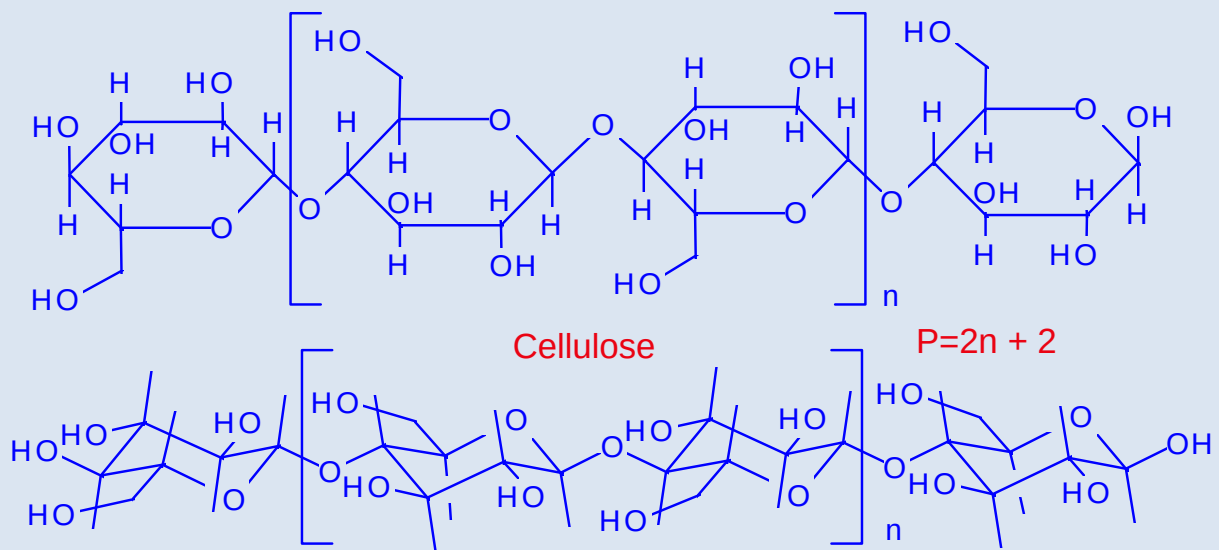


Abbildung 1: Aufbau der Cellulose - Ketten

☞ **Aufgrund ihres molekularen Aufbaus ist die Cellulose prädestiniert zur Ausbildung zugfester Faserstrukturen.**

Die Cellulose ist ein β - 1,4 - Polyglucosan. Durch die β - Verknüpfung der Ringe bildet sie weitgehend gestreckte Ketten aus.

In dieser Kette wiederholt sich eigentlich die Cellobioseeinheit (Abbildung 3), die selbst wieder aus zwei Glucoseeinheiten (Abbildung 2) besteht, die um 180° gegeneinander verdreht sind.

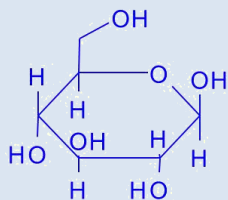


Abbildung 2: β -D-Glucose

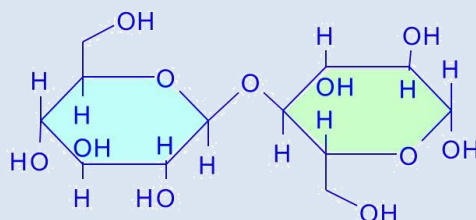


Abbildung 3: Cellobiose

Eine Einheit weist also mit der „Oberseite“ nach oben, die nächste mit ihrer „Unterseite“. Entlang der Achse herrscht die Symmetrie einer zweizähligen Spiegelachse, wie sie in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist.

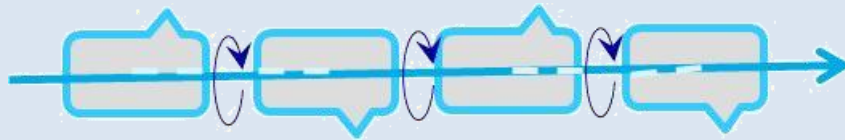


Abbildung 4: Zweizählige Symmetrie der Cellulose-Molekülkette

Eine solche Cellulosekette ist eigentlich ein schwach gewelltes Band (Abbildung 5), das durch Wasserstoffbrücken zwischen den benachbarten Ringen der Kette stabilisiert wird.



Abbildung 5: Äußere Form eines Abschnitts der Kette des Cellulose-Moleküls

Die noch freien Hydroxylgruppen ragen rechts und links aus diesem Band heraus und sind in der Lage, weitere Wasserstoffbrücken zu Nachbarketten auszubilden. In der festen Cellulosesubstanz liegen diese Ketten mehr oder weniger parallel aneinander gelagert. Zum Teil bilden sie dabei sehr gut geordnete (kristalline) Bereiche aus, deren Struktur in Abbildung 7 gezeigt wird.

7.1 Molekulare und übermolekulare Struktur der Cellulose in der Pflanzenzellwand

Das langgestreckte Cellulosemolekül kann sehr gut lateral gepackt werden und diese Packung durch Ausbildung von Wasserstoff - Brücken stabilisieren (siehe Abbildung 6). Das dominierende übermolekulare Strukturelement ist daher der Cellulosekristallit.

☞ **Cellulose hat eine stärkere Kristallisationstendenz als die meisten Polymeren. Sie kommt immer in teilkristalliner Form vor.**

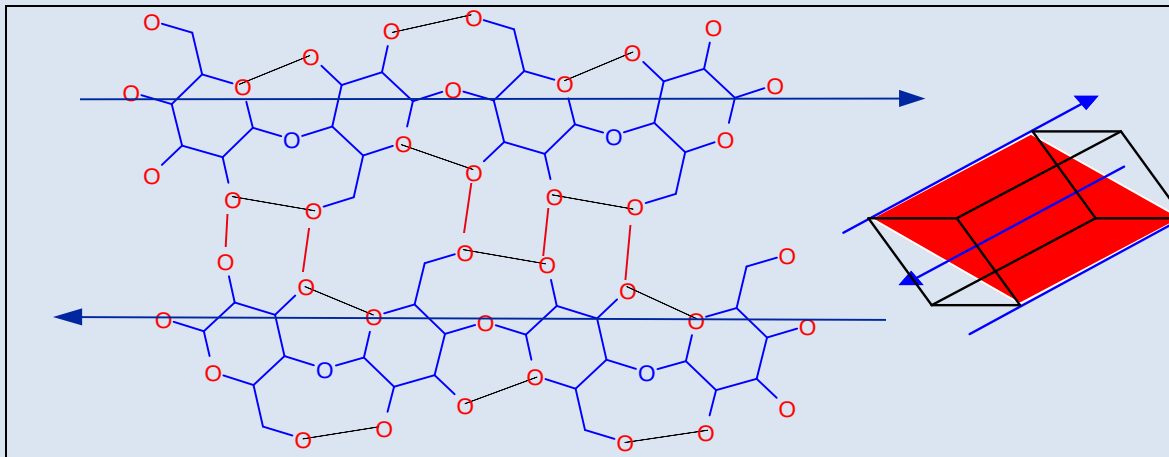


Abbildung 6: Lage der Cellulose-Molekülketten und Verlauf der Wasserstoffbrücken im Kristalliten (in 1,1,0-Kristallrichtung)

Cellulose kristallisiert immer im monoklinen Kristall-System (Abbildung 8), aber sie kann verschiedene Kristallmodifikationen realisieren. Die wichtigsten sind Cellulose I und Cellulose II, deren Dimensionen in Abbildung 8 zu sehen sind. Außerdem können in das Cellulosegitter Fremdmoleküle eingelagert werden. Dadurch werden die Kristallebenen auseinander geschoben und das gesamte Material quillt. In Abbildung 8 wird noch ein Cellulosehydrat gezeigt, das durch Einlagerung von Wassermolekülen nach einer Quellung in wässrigen Alkalilösungen entsteht. Es gibt verschiedene Arten von Cellulosehydraten, die sich in der Zahl der pro Gitterzelle eingelagerten Wassermoleküle, die zwei bis fünf betragen kann, unterscheiden. Auch andere Einschlussverbindungen z.B. mit Ammoniak oder Aminen sind bekannt.

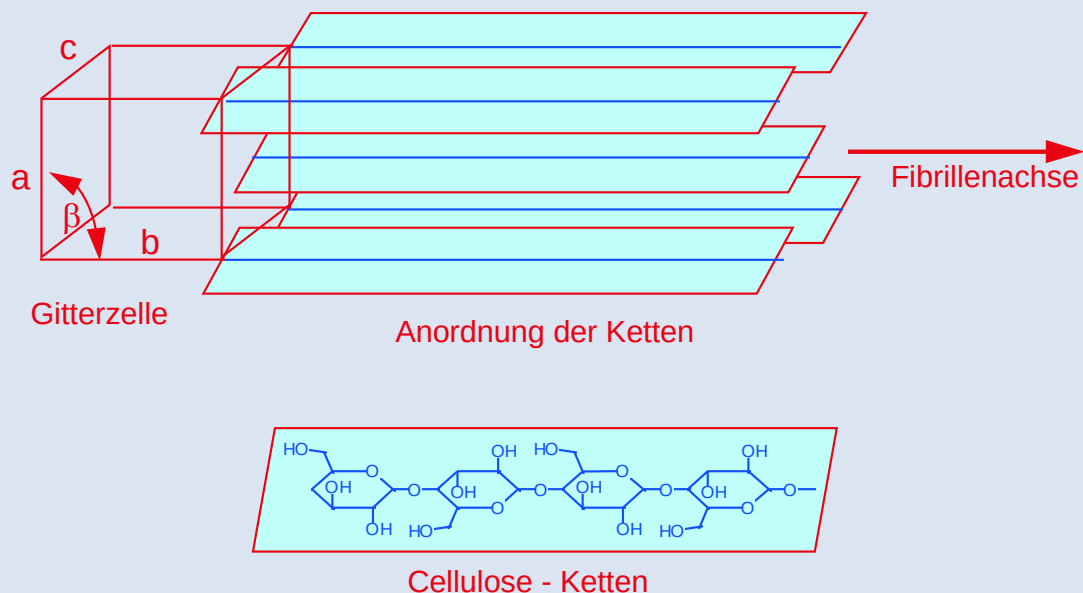


Abbildung 7: Aufbau der Cellulose - Kristallite

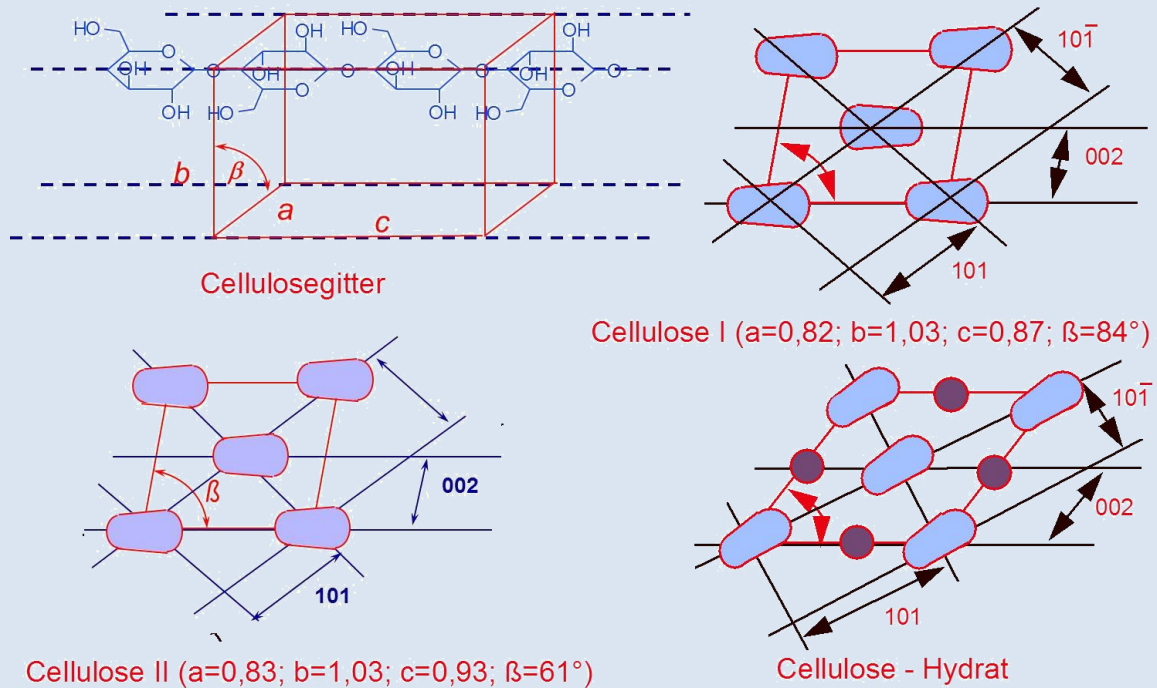


Abbildung 8: Kristallmodifikationen der Cellulose

Die Kristallstruktur wird durch Wasserstoffbrücken entlang der Ketten, zwischen den Ketten innerhalb von Celluloselamellen und zwischen den Cellulose-Lamellen stabilisiert (siehe Abbildung 9).

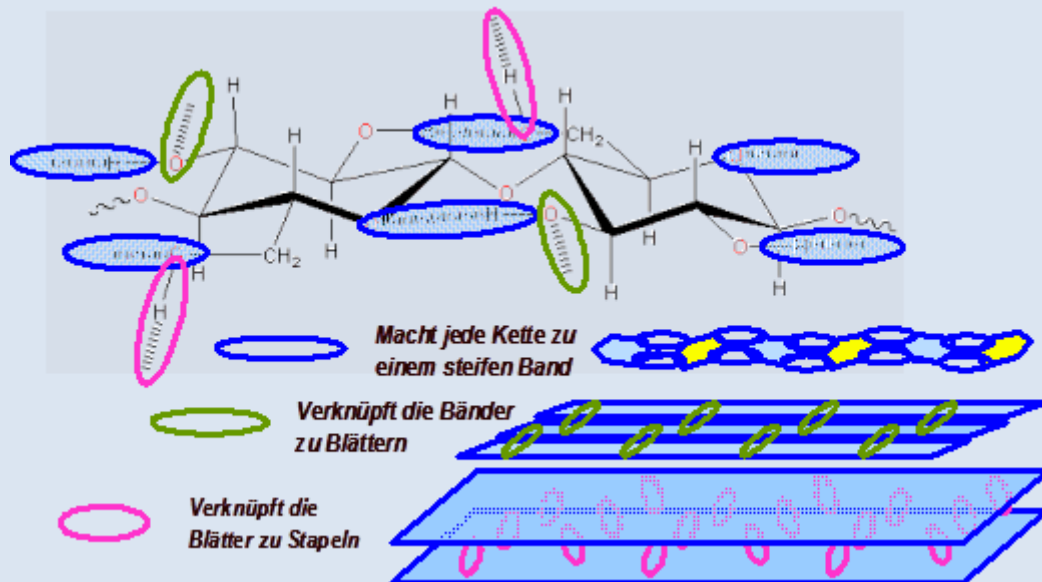


Abbildung 9: Rolle der Wasserstoffbrücken bei der Strukturbildung der Cellulose

Die Kristallite haben in etwa die Form von lang-gestreckten, flachen Blöcken, aus deren Endflächen ungeordnete Celluloseketten, gleichsam wie Fransen herausquellen. Man

nennt diese Strukturen daher auch „Fransenkristallite“, die miteinander in der Art zusammenhängen, wie in Abbildung 10 gezeigt ist.

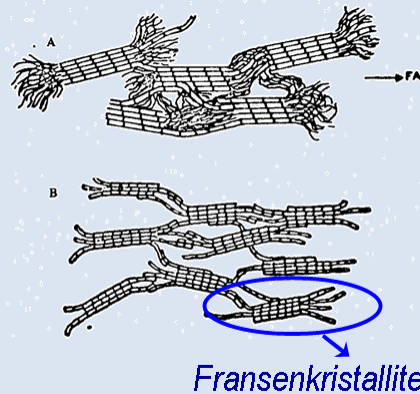


Abbildung 10: Struktur von Clustern von Fransenkristalliten¹

Diese sind wiederum eingebettet in eine differenzierte Strukturhierarchie, die durch eine seitliche Aneinanderlagerung der einzelnen Kristallitstränge (Elementarfibrillen) zustande kommt. Diese bilden Bündel von Mikrofibrillen, die selbst zu Makrofibrillen zusammengefasst sind. Letztere sind die Fibrillen der Zellwand, die man im Mikroskop erkennt. Abbildung 11 zeigt schematisch diese Elemente der Strukturhierarchie der Cellulose in der Zellwand auf. Dort sind alle diese Cellulosephasen von Begleitsubstanzen Hemicellulosen und Lignin umgeben und durch diese separiert.

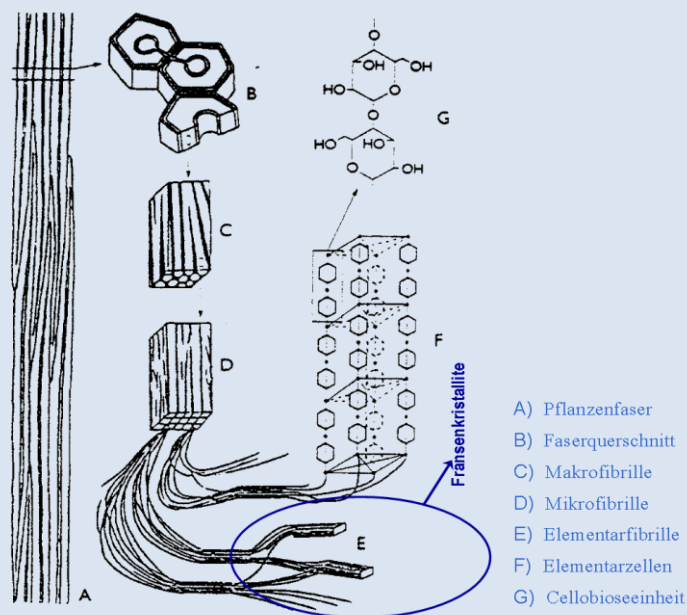


Abbildung 11: Elemente der Strukturhierarchie der Cellulose²

¹ Skizze nach: Hearle, J. W. S.:

The Fine Structure of Fibres and Crystalline Polymers, J. Appl. Polymer Sci. 7 (1963), 1175-1192

² Skizze nach: Berthold, J.: Water adsorption and uptake in the fibre cell wall as affected by polar

Die jeweiligen Cellulosestrukturen zeichnen sich durch einen höheren Ordnungsgrad aus und werden durch Material niedrigerer Ordnung begrenzt. In Abbildung 12 sind die Querschnitte und die Dimensionen dieser Strukturelemente zusammengestellt.

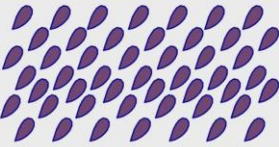
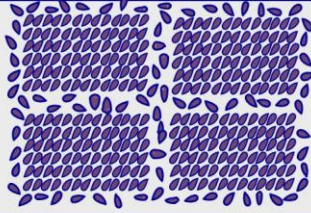
Element	Querschnitt	Breite	Tiefe	Länge
MOLEKÜL		0,82	0,39	0,52P
ELEMENTAR-ZELLE		0,82	0,78	1,03
ELEMENTAR-FIBRILLE		6-10	3-5	15-20
MIKRO-FIBRILLE		Angaben in nm		
		20-30	8-10	50-80
MAKROFIBRILLE		-400	-100	-3000

Abbildung 12: Dimensionen der Strukturelemente der Cellulose

☞ Cellulose bildet eine Hierarchie von Strukturen, die sich alle durch eine Längserstreckung auszeichnen.

Auch in Längsrichtung wird dadurch, dass die Kristallite alle ziemlich gleich lang sind, eine gewisse regelmäßige Struktur gefunden. In der Röntgen - Kleinwinkel - Streuung gibt sich eine Periodizität von mehreren Hundert nm zu erkennen. Man spricht von Langperioden. Dazwischen liegen weitgehend amorphe Abschnitte, die 10 - 15 Gew.-% ausmachen.

Cellulose kommt in verschiedenen Kristallmodifikationen vor. Bei allen Modifikationen wird die Gitterzelle jeweils durch vier gleich- oder gegensinnig parallele Ketten gebildet. Eine weitere Kette verläuft im Zentrum der Zelle. In das Kristallgitter können Fremdmoleküle eingelagert werden, wobei die Gitterzelle lateral aufgeweitet wird, sich die Längsdimensionen aber kaum ändern.

In Abbildung 13 wird noch einmal schematisch aufgezeigt, welche Strukturelemente das Gerüst der Pflanzenzellwand aufbauen. Dabei gehen wir vom Molekül der Glucose aus, die natürlich selbst wieder aus C-, H- und O-Atomen besteht.

groups and structure.

Stockholm, Swedish Pulp and Paper Research Institute, Dissertation, 1996

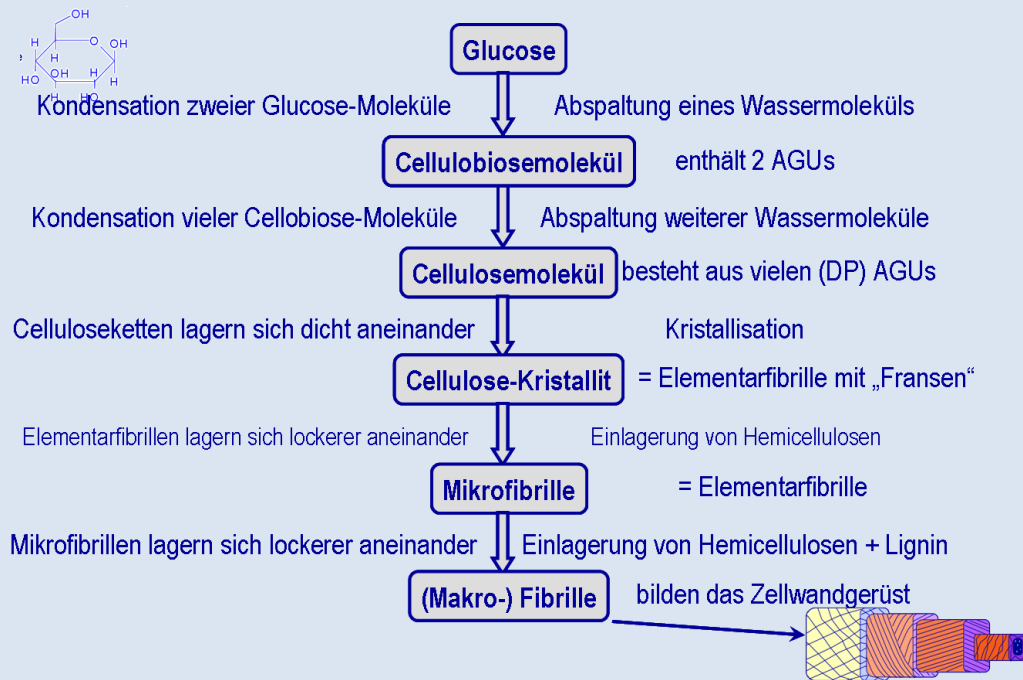


Abbildung 13: Übersicht über die Hierarchie der Strukturelemente von der Glucose zum Cellulosegerüst der Pflanzenzellwand

7.2 Polymerisationsgrad

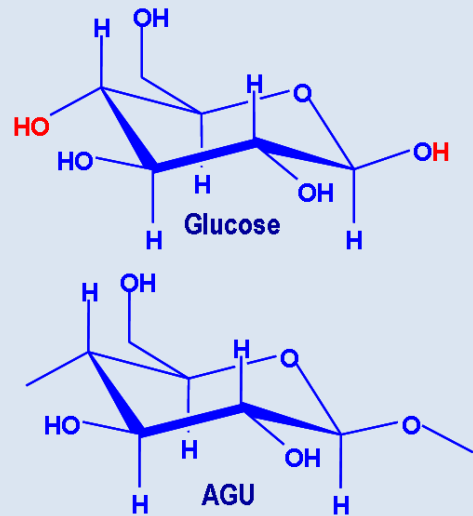
Unter dem Polymerisationsgrad der Cellulose (englisch: Degree of Polymerization, Abkürzung: DP) versteht man die Anzahl von Anhydro-Glucose-Einheiten in einer Molekülkette, obwohl streng genommen, die Wiederholungseinheit in der Cellulosekette die Cellobiose und nicht die Glucose ist. Da nicht alle Cellulose-Makromoleküle gleich lang sind, gibt der DP-Wert (Polymerisationsgrad) immer einen Mittelwert an.

In der Pflanze hat die ungeschädigte Cellulose einen sehr hohen Polymerisationsgrad (bis zu 10000 oder mehr), allerdings werden die Ketten beim Aufschluss oder durch den Einfluss der Witterung durch Hydrolyse gekürzt, so dass in Zellstoff der Cellulose-Polymerisationsgrad nur mehr einige hundert beträgt.

Der Polymerisationsgrad hat einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern. So steigt die Faserfestigkeit mit steigendem DP.

Da die Lösungsviskosität der aufgelösten Cellulose mit zunehmendem DP sehr stark ansteigt, nutzt man auch Viskositätsmessungen zur Bestimmung des DPs. Im Fachjargon wird der Ausdruck „Viskosität“ mitunter auch gleichbedeutend mit Polymerisationsgrad gebraucht.

Durch Säuren und Basen wird Cellulose hydrolytisch abgebaut. Die säure- katalysierte Hydrolyse (Abbildung 14) wird durch niedrigen, die basen- katalysierte durch hohen



pH-Wert begünstigt. In jedem Fall werden die glykosidischen Bindungen zwischen den AGUs hydrolytisch gespalten. Dadurch werden die Ketten „zerschnitten“ und der Polymerisationsgrad sinkt erheblich

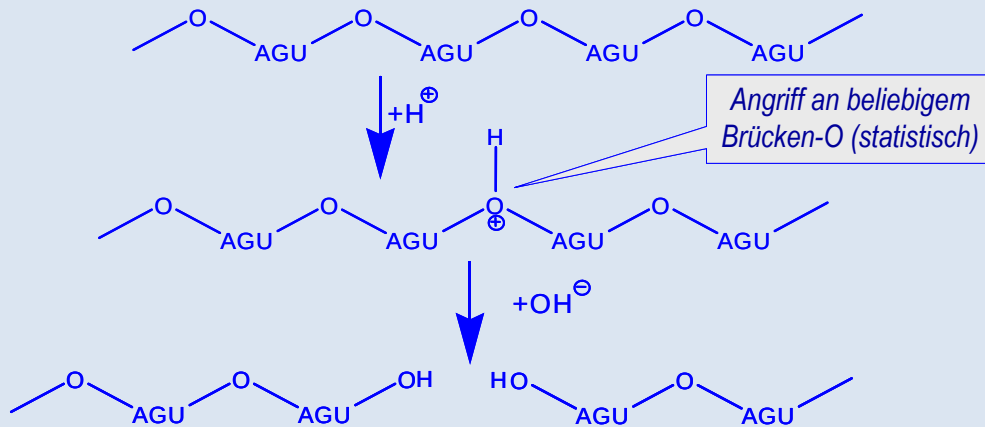


Abbildung 14: Mechanismus des säurekatalysierten Abbaus der Cellulose

Dieser molekulare Abbau hat auch für die praktischen Eigenschaften des Cellulosematerials negative Folgen, wenn man der Zellstofffaser auch die in ihrem Innern aufgetretene Schädigung nicht ansieht. Die Zugfestigkeit einer einzelnen Cellulosefibrille hängt davon ab, wie gut Kraft von einer Molekülkette auf die Nachbarn übertragen werden kann. Diese Kraftübertragung ist umso effektiver, je länger die nebeneinander liegenden Kettenabschnitte sind.

Im alkalischen Milieu überwiegt der Abbau vom Ende her. Dabei wird zunächst nur eine einzige Glucoseeinheit (das „reduzierende“ Ende, bei dem am C1-Atom keine weitere Glucose mehr gebunden ist). Durch die Abspaltung entsteht ein neues Kettenende, an dem ein weiterer Abbau in gleicher Weise stattfinden kann. Auf diese Weise wird die Kette schrittweise gekürzt und verliert langsam an DP. Man nennt diese Art von Reaktion „peeling-Reaktion“, weil sie gleichsam das Cellulose-Material von außen her abschält.

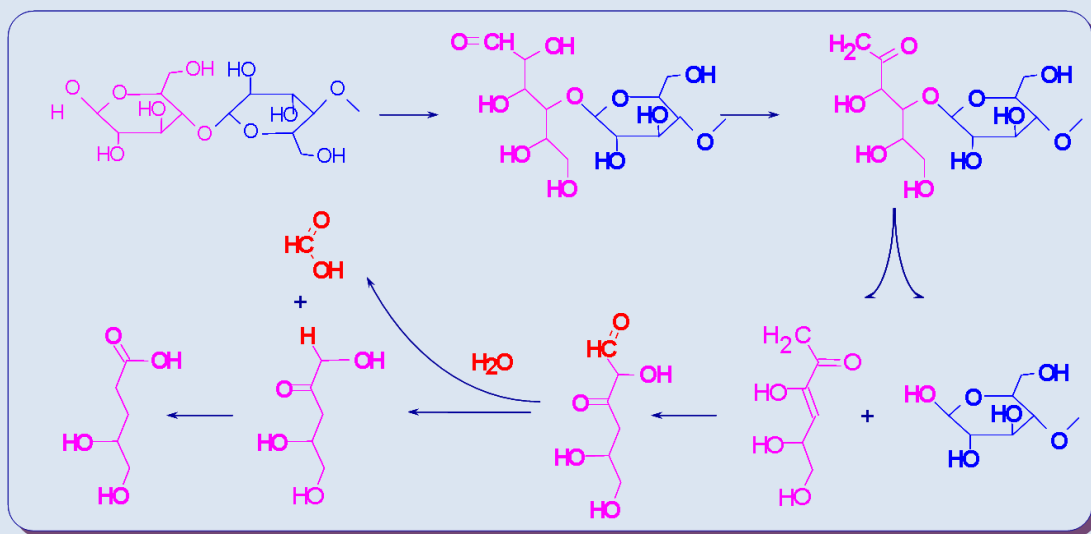


Abbildung 15: Mechanismus des alkalisch katalysierten Cellulose-Abbaus, beginnend am reduzierenden Kettenende („Peeling-Reaktion“)

7.3 Cellulose als Rohstoff

Für die Beurteilung der Rohstoff-Verfügbarkeit in der Zukunft, ist es wichtig, dass die Papierwirtschaft im Auge hat, dass das natürliche Polymer Cellulose auch für andere Produkte ein wichtiger, in Zukunft immer bedeutender Rohstoff ist. Dies wird schematisch in Abbildung 16 erläutert.

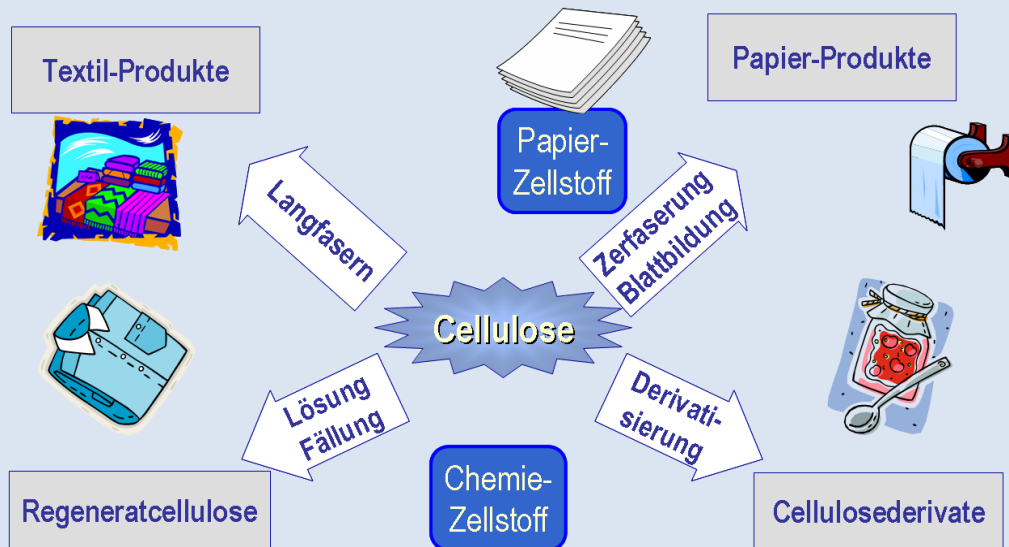


Abbildung 16: Hauptanwendungen der Cellulose als Polymer

Daneben kann die Cellulose einfach als organisch-chemischer Basis-Rohstoff genutzt werden. Einen kleinen Ausschnitt der Möglichkeiten zeigt Abbildung 17.

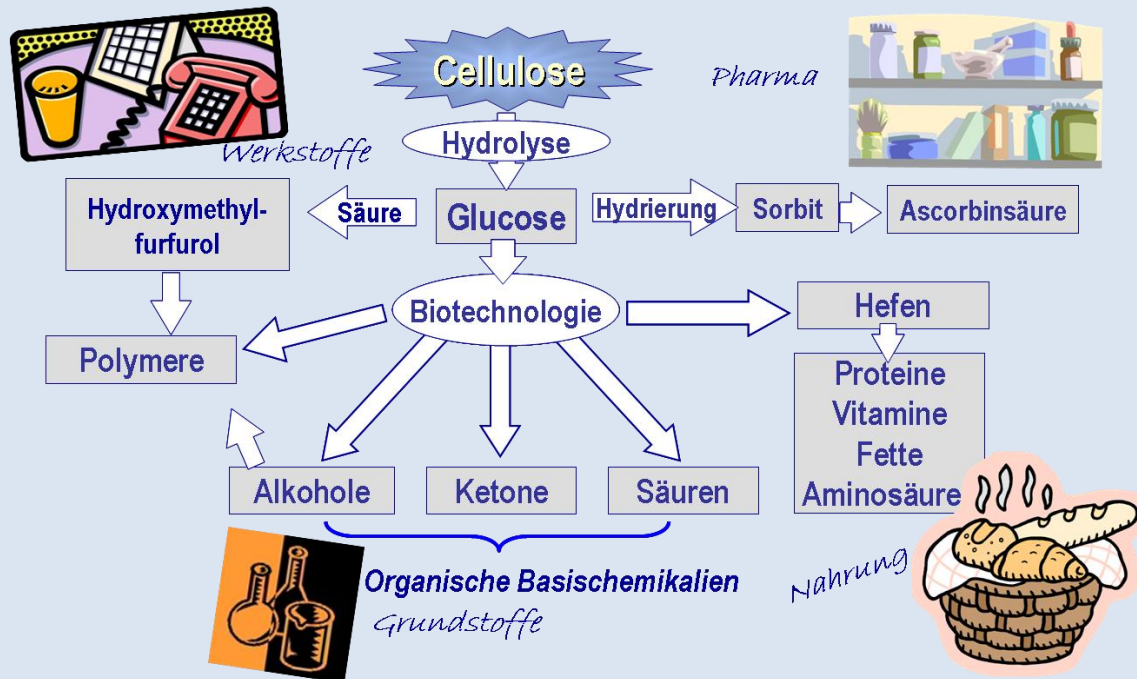


Abbildung 17: Cellulose als chemischer Rohstoff

Für diese Nutzung geht man in der Regel von chemisch reiner Cellulose aus:

Arten technisch reiner Cellulose sind:

- Baumwolle (Linters)
- Chemiezellstoff (Dissolving pulp)

Verwendung reiner Cellulose

- ohne weitgehenden molekularen Abbau
 - Regeneration der Polysaccharide durch Auflösung und Ausfällung in einer neuen gewünschten Form (Rayon, Zellwolle)
 - Chemische Modifikation der Makromoleküle (durch chemische oder enzymatische Substitution, Addition, Oxidation, Reduktion)
 - Celluloseester z.B. Celluloseacetat (Kravattenseide, Zigarettenfilter)
 - Celluloseether z.B. Methyl, Carboxymethylcellulose
- Abbau (durch chemische oder enzymatische Oxidation oder Hydrolyse)
 - Herstellung chemischer Basischemikalien durch rein chemische oder biotechnologische (Gärungstechnologie) Verfahren

Da die Cellulose so vielfältige Möglichkeiten bietet, kann sie im Prinzip das Erdöl als chemischen Rohstoff völlig ersetzen. Dies kann auch hier zu einer Verknappung führen, so dass der optimalen Nutzung, Verwertung aber auch einer intensiven nachhaltigen Produktion intensives Augenmerk gewidmet werden muss.