

Röntgenuntersuchungen zur Vorzugsorientierung und übermolekularen Struktur nativer und regenerierter Cellulose

vorgelegt von
Diplom-Mineraloge Andreas Bohn
aus Bochum

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Schubert

Berichter: Prof. Dr. G. Hinrichsen

Berichter: Dr. habil. H.-P. Fink

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. November 2000

Berlin 2001

D83

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom April 1995 bis Mai 2000 in der Abteilung Angewandte Polymerphysik am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (FHG-IAP) unter der Anleitung von Herrn Dr. habil. H.-P. Fink angefertigt. Hiermit möchte ich allen danken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. habil. H.-P. Fink für die interessante Aufgabenstellung, seine engagierte Betreuung, für viele wertvolle Ideen und für hilfreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G. Hinrichsen möchte ich ganz herzlich für das entgegengebrachte Interesse und seine Bereitschaft zur Übernahme der Berichtertätigkeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. E. Walenta, Herrn Dr. H. J. Purz und Herrn Dr. J. Ganster für experimentelle Unterstützung, zahlreiche Hinweise und nützliche Anregungen.

Weiterhin sei allen Mitarbeitern der Abteilung ganz herzlich für die stetige Hilfsbereitschaft und das freundliche Arbeitsklima gedankt.

Mein Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die gewährte Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Cellulose und Cellulose-derivate - molekulares und supramolekulares Strukturdesign“.

Abstract

Röntgenuntersuchungen zur Vorzugsorientierung und übermolekularen Struktur nativer und regenerierter Cellulose

Zielstellung der vorliegenden Arbeit war es, die übermolekulare Struktur (Kristallinität, Kristallitgrößen) und Orientierung von Bakteriencellulose und von Blasfolien aus Regeneratcellulose mit entsprechenden Methoden der Röntgenweitwinkelstreuung zu untersuchen. Für eine umfassende Charakterisierung der Cellulose-Kristallitorientierung mittels Polfiguren wurde ein Siemens-Texturgoniometer in Betrieb genommen, und es wurden geeignete Meßregimes (Reflexions- und Transmissionstechnik) sowie Auswerteverfahren erarbeitet.

Bakteriencellulose als Modellsubstanz für native Cellulose wurde im initialfeuchten Zustand sowie in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen untersucht, wobei aus Intensitätsgründen auch Messungen mit Synchrotronstrahlung einbezogen wurden. Es wurde nachgewiesen, daß bereits in frühen Stadien der Strukturbildung in wäßriger Phase fibrilläre wasserfreie Cellulosekristallite der Modifikation I mit Querschnittsabmessungen von ca. 7 nm x 13 nm vorliegen, die jeweils von einer Hydrathülle umgeben und lateral zu Mikrofibrillarbändern (5–12 kristalline Grundbaueinheiten) aggregiert sind. Die gefundenen Ergebnisse unterstützen die Schlußfolgerung, daß die Biosynthese von Cellulosemakromolekülen und deren Kristallisation (self assembling) eng gekoppelte Vorgänge sind. Infolge der Trocknung kommt es zu einer leichten Verringerung der übermolekularen Ordnung (Kristallitgrößen) und zu einer stärkeren Ausprägung der bereits im initialfeuchten Zustand schwach vorhandenen uniplanaren Orientierung, wobei die (1-10)-Netzebenen bevorzugt parallel zur makroskopischen Vliesoberfläche liegt. Mit Hilfe von (1-10)- und (004)-Polfiguren und den hieraus ermittelten Orientierungsparametern wurde insbesondere der Einfluß einer uniaxialen Deformation während der Trocknung von Bakteriencellulosevliesen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die axiale Orientierbarkeit der Mikrofibrillarbänder durch eine Natronlaugenbehandlung wesentlich gesteigert werden kann, so daß auf diesem Weg eine weitgehend uniplanar-axiale Vorzugsorientierung (Einkristallorientierung) realisierbar ist. Der erreichbare uniplanare Orientierungsgrad der verwendeten Bakteriencellulose ist dabei offensichtlich durch die Verdrillung der Mikrofibrillarbänder um ihre Längsachsen begrenzt. Weiterhin wurde gezeigt, daß bei bestimmten Reckbedingungen eine bimodale Verteilung der Kristallitlängsachsen auftritt.

Cellulose regeneratfolien lassen sich durch Verformung einer Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid nach dem Blasextrusionsverfahren herstellen. Eine Reihe von Blasfolien wurde in Abhängigkeit von den Verformungsbedingungen hinsichtlich übermolekularer Struktur und Orientierung charakterisiert und mit Cellophan und Cuprophan als traditionelle Produkte verglichen. Die neuen NMMO-Blasfolien besitzen wie die konventionellen Produkte eine partiell-kristalline Struktur mit Cellulose II als kristalliner Phase, wobei die ermittelten Strukturparameter wie die Kristallitgrößen (3.0-4.1 nm) und die Kristallinität (37-41 %) im Mittel etwas kleiner waren. Röntgentexturuntersuchungen ergaben für alle untersuchten Blasfolien generell eine uniplanare Textur, wobei die Celluloseketten und die (1-10)-Netzebenen bevorzugt parallel zur Filmoberfläche liegen. Es konnte nachgewiesen werden, daß durch geeignete Prozeßparameter (Abzugs- und Aufblasverhältnis) die Kettenorientierung um die Probennormale von nahezu isotrop bis zu uniaxial in bezug auf die Maschinenrichtung variiert werden kann.

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung..... | 1 |
| 2 | Stoffliche und methodische Grundlagen..... | 4 |
| 2.1 | Cellulose | 4 |
| 2.1.1 | Einführung | 4 |
| 2.1.2 | Die molekulare Struktur..... | 5 |
| 2.1.3 | Die Kristallstruktur..... | 5 |
| 2.1.4 | Die übermolekulare Struktur..... | 8 |
| 2.2 | Textur | 11 |
| 2.2.1 | Einleitung..... | 11 |
| 2.2.2 | Texturtypen..... | 12 |
| 2.2.3 | Polfigur | 14 |
| 3 | Untersuchungsmethodik | 16 |
| 3.1 | Röntgentexturuntersuchungen | 16 |
| 3.1.1 | Planfilmkamera | 16 |
| 3.1.2 | 2-Kreis-Diffraktometer (Siemens D5000)..... | 17 |
| 3.1.3 | Texturgoniometer..... | 18 |
| 3.1.3.1 | Betrieb in Reflexion..... | 21 |
| 3.1.3.2 | Betrieb in Transmission..... | 22 |
| 3.1.3.3 | Datenaufbereitung und Korrekturen..... | 23 |
| 3.2 | Röntgenweitwinkelbeugung zur Bestimmung übermolekularer Strukturparameter | 28 |
| 3.2.1 | Bestimmung des Kristallinitätsgrades | 28 |
| 3.2.2 | Bestimmung der Kristallitgrößen..... | 28 |
| 3.3 | Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung | 29 |
| 3.4 | Ergänzende Messungen | 30 |
| 3.4.1 | Elektronenmikroskopie | 30 |
| 3.4.2 | NMR-Spektroskopie..... | 30 |
| 3.4.3 | Mechanische Prüfung | 31 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | Untersuchungen an Bakteriencellulose | 32 |
| 4.1 | Einleitung | 32 |
| 4.2 | Kultivierung der Bakteriencellulose | 34 |
| 4.2.1 | Standardkultivierung | 34 |
| 4.2.2 | Zusätze zum Nährmedium | 35 |
| 4.3 | Untersuchungen früher Stadien der Strukturbildung..... | 36 |
| 4.3.1 | WAXS-Untersuchung der Trocknung eines initialfeuchten BC-Vlieses..... | 36 |
| 4.3.1.1 | Experimentelles | 36 |
| 4.3.1.2 | Ergebnisse | 36 |
| 4.3.2 | WAXS-Untersuchung einer BC-Probe mit variiertem Wassergehalt..... | 39 |
| 4.3.2.1 | Experimentelles | 39 |
| 4.3.2.2 | Auswertung und Ergebnisse | 40 |
| 4.3.3 | Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung..... | 43 |
| 4.3.3.1 | Einleitung | 43 |
| 4.3.3.2 | Probenbehandlung und Präparation | 43 |
| 4.3.3.3 | Auswertung und Ergebnisse | 44 |
| 4.3.3.4 | Diskussion | 52 |
| 4.3.4 | Ergänzende Untersuchungen mittels TEM und NMR | 55 |
| 4.3.5 | Modellvorstellung..... | 56 |
| 4.4 | Texturuntersuchungen an Bakteriencellulose | 58 |
| 4.4.1 | Vorbemerkungen | 58 |
| 4.4.2 | Trocknungsexperimente an BC-Vliesen | 59 |
| 4.4.2.1 | Probenserien und -material..... | 59 |
| 4.4.2.2 | Schrumpfkraftmessungen..... | 62 |
| 4.4.3 | Röntgen-Texturtechnik | 63 |
| 4.4.4 | Auswertemethodik..... | 64 |
| 4.4.5 | Orientierung..... | 66 |
| 4.4.5.1 | Allgemeine Feststellungen | 66 |
| 4.4.5.2 | Serie A (initialfeuchte Proben)..... | 70 |
| 4.4.5.3 | Serie B (Reckreihe abgepreßter BC-Proben)..... | 72 |
| 4.4.5.4 | Serie C (Reckung in NaOH-Lösung)..... | 73 |
| 4.4.5.5 | Serie D (Zusätze zum Nährmedium) | 76 |
| 4.4.5.6 | Serie E (Lösemittelaustausch) | 77 |
| 4.4.6 | Elektronenmikroskopische Untersuchungen..... | 78 |
| 4.4.7 | Mechanische Prüfung..... | 80 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.5 | Untersuchungen zur übermolekularen Struktur | 82 |
| 4.5.1 | Experimentelles | 82 |
| 4.5.2 | Ermittlung der Reflexlagen..... | 84 |
| 4.5.3 | Bestimmung der Kristallitgrößen..... | 85 |
| 4.5.4 | Bestimmung der Kristallinität..... | 87 |
| 4.6 | Schlußfolgerungen | 89 |
| 5 | Untersuchungen an Blasfolien | 92 |
| 5.1 | Einleitung | 92 |
| 5.2 | Experimentelles | 94 |
| 5.2.1 | Probenmaterial..... | 94 |
| 5.2.2 | Röntgenbeugungsmethoden | 94 |
| 5.2.3 | Mechanische Prüfung..... | 95 |
| 5.3 | Auswertung und Ergebnisse | 95 |
| 5.3.1 | Übermolekulare Strukturparameter | 95 |
| 5.3.2 | Planfilmaufnahmen | 96 |
| 5.3.3 | Texturuntersuchungen | 97 |
| 5.3.4 | Mechanische Eigenschaften..... | 103 |
| 6 | Zusammenfassung | 105 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 110 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Cellulose ist das häufigste und am weitesten verbreitete natürliche Polymer und stellt die Gerüstsubstanz aller höherer Pflanzen dar. Zum größten Teil tritt Cellulose im Holz vergesellschaftet mit Lignin und Hemicellulosen auf, ist aber auch in niedrigen Pflanzen wie Moosen, Flechten, Gräsern und Algen zu finden. Daneben wird Cellulose von bestimmten Bakterienstämmen (z. B. *Acetobacter xylinum*) extrazellulär produziert.

Aufgrund der Komplexität der Cellulose sowie der Vielfalt ihrer Erscheinungsformen blieben viele Fragen über Jahrzehnte ungelöst, vor allem hinsichtlich der physikalischen Struktur der Cellulose. Die in den letzten Jahren einsetzende kommerzielle Nutzung neuer Biomaterialien (Bakteriencellulose) macht ein Verständnis für die Biogenese, die Zusammenhänge zwischen übermolekularer Struktur und physikalischen Größen und deren gezielte Beeinflussung zur Erzeugung spezieller Eigenschaftsprofile attraktiv. Auch auf dem Gebiet der man-made Cellulosematerialien, insbesondere bei Regeneratfasern und -folien, sind in den letzten Jahren umfangreiche Anstrengungen und teilweise revolutionierende Entwicklungen zu beobachten (z. B. NMMO-Technologie).

Ein vereinfachtes Modell der übermolekularen Struktur beschreibt die Cellulose als ein partiellkristallines Polymer, in dem neben hoch geordneten (kristallinen) Bereichen wenig geordnete (amorphe) Bereiche vorliegen. Die Verteilung, Größe und Lage der Phasen hängen von der Art und Herstellung des Polymers ab und beeinflussen dessen makroskopische Eigenschaften. Die komplizierten und oft schwer überschaubaren Kristallisationsvorgänge und Umordnungsprozesse spiegeln sich in der komplexen übermolekularen Struktur der Cellulose wider.

Um derartige Prozesse zu studieren, ist eine „native“ Cellulose, d. h. eine Cellulose mit dem erhaltenen ursprünglichen Charakter und dem Ausgangspolymerisationsgrad, erforderlich, die in möglichst reiner Form vorliegen sollte. Eine solche Cellulose wird von dem Bakterienstamm *Acetobacter xylinum* extrazellulär in Form eines Mikrofibrillarnetzwerkes produziert, das neben chemischer Stabilität und guter Biokompatibilität hervorragende mechanische Eigenschaften aufweist. Aufgrund der Möglichkeit der Kultivierung im Labor, der hohen Reinheit (keine Vergesellschaftung mit anderen Polysacchariden) und der

Existenz eines feuchten hochgequollenen Zustandes stellt Bakteriencellulose (BC) eine geeignete Modells substanz zur Untersuchung früher Stadien der supramolekularen Ordnungsbildung (self assembling) von Cellulosemakromolekülen dar.

Diese frühen Stadien der Strukturbildung von Bakteriencellulose sind kaum aufgeklärt. So ist in der Literatur umstritten, ob die Bakteriencellulose bereits *in statu nascendi* kristallisiert oder ob das BC-Vlies im hochgequollenen feuchten Zustand eine amorphe Struktur besitzt und die Kristallisation erst wesentlich später während der Trocknung erfolgt [1]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zu der Fragestellung zu liefern, ob in frühen Stadien der Strukturbildung die initialfeuchte Bakteriencellulose bereits kristallisiert ist, ob das Wasser inter- oder intrakristallin gebunden ist und welche Strukturänderungen infolge des Wasserverlustes während des Trocknungsprozesses auftreten. In bezug auf den letzten Punkt ist der Orientierungszustand des Materials (Textur) von großer Bedeutung. Im Vergleich zu den umfangreichen Anstrengungen zur Aufklärung der Kristallstruktur der Cellulose liegen allerdings zur Vorzugsorientierung der Cellulose kaum neuere Ergebnisse mit modernen Methoden der Texturanalyse (Polfiguren) vor. So hat Sisson [2] zwar schon sehr früh seine Einteilung der unterschiedlichen Texturtypen anhand von Cellulose (Regeneratcellulose) vorgenommen, eingehendere Studien, die die Textur von Cellulose mittels Röntgen-Polfiguren detailliert beschreiben, liegen bis auf eine Übersichtsarbeit zur Orientierung am Beispiel von Valonia [3] nicht vor.

Eine weitere Zielstellung und Schwerpunkt dieser Arbeit waren es daher, die Beziehung zwischen dem Trocknungsvorgang von Bakteriencellulose und Kristallorientierung zu untersuchen, Möglichkeiten der Beeinflussung der Orientierung im Zusammenhang mit dem Trocknungsprozeß zu finden und den resultierenden Orientierungszustand mittels Röntgen-Polfiguren umfassend zu charakterisieren.

Insbesondere sollte untersucht werden, wie der Strukturbildungsprozeß neben anderen Faktoren durch eine Reckung während der Trocknung beeinflussbar ist und ob damit die Einstellung einer bestimmten uniplanar-axialen Textur als höchster Form der gleichsinnigen Orientierung polykristalliner Materialien möglich wird. In Abhängigkeit vom Orientierungszustand der Bakteriencellulose sollten die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, E-Modul) gemessen werden, wobei insbesondere untersucht werden sollte, welche Maximalwerte mit BC erreichbar sind.

Neben der Bakteriencellulose als nativer Modellsubstanz wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Folien aus Regeneratcellulose untersucht. Im Mittelpunkt standen hierbei Folien, die nach einem im Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung entwickelten neuartigen Blasextrusionsverfahren [4] hergestellt worden waren. Von besonderem Interesse war dabei der Orientierungszustand der Blasfolien in Abhängigkeit von wichtigen Herstellungsparametern (Abzugs- und Aufblasverhältnis), der Zusammenhang von Orientierung und mechanischen Eigenschaften sowie ein genereller Vergleich mit herkömmlichen Produkten (Cellophan, Cuprophan).

Als Hauptuntersuchungsmethode dieser Arbeit wurde die zur Analyse der übermolekularen Struktur geeignete Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) genutzt. Die Messungen wurden mittels Planfilmkamera (Übersichtszwecke, Charakterisierung des Texturtypes), Zweikreisdiffraktometer (genaue Ermittlung bestimmter übermolekularer Parameter) sowie mittels Vierkreistexturgoniometer (Polfiguren) durchgeführt. Um die frühen Stadien der Strukturbildung von feuchten Bakteriencelluloseproben zu untersuchen, erfolgten zusätzlich Messungen an der Polymermeßstrecke A2 des HASYLAB / DESY (Hamburg) mit Hilfe intensitätsstarker Synchrotronstrahlung. Als ergänzende Untersuchungsmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie eingesetzt.

2 Stoffliche und methodische Grundlagen

2.1 Cellulose

2.1.1 Einführung

Native Cellulose ist eine faserige, zähe, wasserunlösliche Substanz, die hauptsächlich als Gerüstsubstanz in der schützenden Zellwand der Pflanzen vorkommt und das am intensivsten untersuchte Polymorph der Cellulose darstellt. In der Vergangenheit wurde native Cellulose im monoklinen Kristallgitter der Cellulose I beschrieben [5, 6]. Widersprüche bezüglich Kristallstruktur und übermolekularer Struktur, die sich zwischen nativen Celluloseproben unterschiedlicher Provenienz ergaben [7], konnten durch die Einführung des I_α/I_β -Modells weitgehend gelöst werden. Demzufolge besteht native Cellulose nicht aus einer einzigen homogenen Phase, sondern aus den zwei Phasen I_α und I_β , die je nach Herkunft und Art der Cellulose in unterschiedlichen Anteilen vorliegen [8, 9]. Die triklinen I_α -Form wird dabei vornehmlich von primitiven Organismen produziert (z. B. Bakterien, Algen), wohingegen die von höheren Pflanzen produzierte Cellulose reich an der monoklinen I_β -Form ist.

Daneben sind als weitere Cellulosemodifikationen die Cellulose II, III (III_1 , III_2) und IV (IV_1 , IV_2) bekannt [10-12]. Eine weitere Form – als Cellulose X bezeichnet – wird von Elfeisen [13] beschrieben; die Unterschiede zur Cellulose IV sind jedoch gering.

Cellulose II wird entweder durch Regeneration (Auflösung von Cellulose I in einem Lösemittel und anschließender Ausfällung) oder Mercerisation (Aufquellen nativer Cellulose in konzentrierter NaOH-Lösung und anschließendes Entfernen des Quellmittels) gebildet. Cellulose III_1 bzw. III_2 wird aus Cellulose I bzw. II durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak und nachfolgender Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks erhalten [14-16]. Cellulose IV_1 und IV_2 kann durch Erhitzen von Cellulose III_1 und III_2 auf 206 °C in Glycerin erhalten werden [17, 18].

Allen Polymorphen liegt die gleiche molekulare Struktur zugrunde. Unterschiede zwischen den einzelnen Formen ergeben sich hinsichtlich der Kettenanordnung in der Elementarzelle, dem Richtungssinn und der Polarität der Ketten, der Anordnung des Bindungssystems und des intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückensystems.

2.1.2 Die molekulare Struktur

Cellulose gehört zur Gruppe der Polysaccharide und ist chemisch betrachtet ein isotaktisches β -1,4 Polyacetal der Cellobiose (4-O- β -D-Glucopyranosyl-D-glucose), die ihrerseits aus zwei Glucosemolekülen besteht. Die Glucopyranose-Ringe der Cellulosekette liegen in der energiearmen 4C_1 -Sesselkonformation mit der Hydroxylgruppe in äquatorialer Position vor. Der chemische Charakter wird durch die β -1,4-glucosidische Bindung zwischen den Glucose Grundeinheiten und durch die Gegenwart dreier reaktiver Hydroxylgruppen – einer primären am Kohlenstoffatom C(6) und zweier sekundärer an den Kohlenstoffatomen C(2) und C(3) – in jeder Glucose Grundeinheit bestimmt (Abb. 2-1).

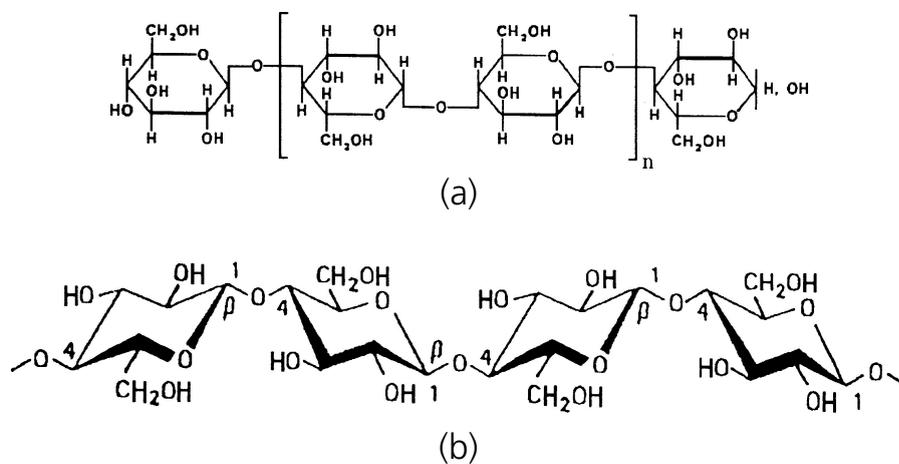


Abb. 2-1 Ausschnitt aus einer Cellulosekette: Cellobioseeinheit (a) und Sesselkonfiguration (b), Abb. aus [19].

Die endgültige Aufklärung der Konstitution des Cellulosemoleküls erfolgte 1928 durch Haworth und Freudenberg [20, 21]. Die auf chemischen Wege hergeleitete molekulare Struktur der Cellulose konnte durch röntgenographische Ergebnisse, die übereinstimmend auf eine Identitätsperiode der Elementarzelle in Richtung der Faserachse von 1.03 nm deuteten [5], bestätigt werden. Die röntgenographisch gefundene Translationsperiode in Kettenrichtung ist identisch mit der Länge zweier Pyranoseringe [22, 23].

2.1.3 Die Kristallstruktur

Den kristallinen Charakter der Cellulose erkannte schon 1858 von Nägeli [24] mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes. Die erste Arbeit über die dreidimensionale Struktur geht auf Polanyi [25] zurück. Eine für viele praktische Zwecke nützliche Kristallstrukturanalyse erfolgte durch Meyer und Misch in den dreißiger Jahren [26]. Es konnten jedoch erst in

den siebziger Jahren detailliertere Strukturarbeiten veröffentlicht werden, da vorher die zur Strukturaufklärung benötigten Methoden nicht zur Verfügung standen.

Die Schwierigkeiten, die die Aufklärung der Cellulosestruktur betreffen, sind prinzipieller Natur und haben ihre Hauptursache in der Ermangelung hinreichend großer Celluloseeinkristalle, ohne die keine zuverlässige Kristallstrukturbestimmung durchgeführt werden kann. Versuche der Kristallstrukturanalyse stützen sich daher auf Pulverdaten von mehr oder weniger geordneten Proben, die eine zu geringe Anzahl verwertbarer Röntgeninterferenzen liefern, um eindeutige Aussagen in strukturellen Detailfragen (z. B. Richtung der Ketten in der Elementarzelle) ableiten zu können. Zu dieser Problematik liegen bereits zahlreiche Übersichtsarbeiten vor [16, 27-30].

Die Historie der Bestimmung der Kristallstruktur nativer Cellulose mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse von den ersten Untersuchungen im Jahre 1913 [31] bis hin zu den wichtigen Arbeiten von Gardner [6] und Sarko [32] ist zusammenfassend bei z. B. Hon [19], Fink [33] und O'Sullivan [34] beschrieben.

Ergebnisse neuerer Arbeiten klären Detailfragen weitgehend akzeptierter Modelle durch Kombination bekannter experimenteller Daten wie z. B. Faser-Röntgendiffraktionsdaten mit den Methoden des Computermodellierung oder der Energieminimierung [35]. Sänger führt an dem Oligosaccharid β -D-Cellotetraose mit Synchrotronstrahlung eine Strukturbestimmung durch und zieht damit Rückschlüsse auf die Struktur der Cellulose II [36]. Unterschiede zur allgemein akzeptierten Struktur von Blackwell [37] werden in der Konformation der Moleküle wie auch im Wasserstoffbrückenbindungs-Schema gefunden.

Dennoch sind immer noch Detailfragen der Kristallstruktur von Cellulose I und II nicht widerspruchlos geklärt. Da diese aber für die vorliegende Arbeit von untergeordneter Bedeutung sind, kann in ausreichender Näherung für Cellulose I und II die von Gardner [6, 37] beschriebene monokline Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1$) mit $Z = 2$ (Zwei-Ketten-EZ) verwendet werden. Die Gitterkonstanten für Cellulose I sind demnach: $a_0 = 0.817$ nm, $b_0 = 0.786$ nm, $c_0 = 1.038$ nm, $\gamma = 97.0^\circ$; die der Cellulose II: $a_0 = 0.801$ nm, $b_0 = 0.904$ nm, $c_0 = 1.036$ nm, $\gamma = 117.1^\circ$. In Cellulose I sind die Ketten parallel, in Cellulose II antiparallel gepackt.

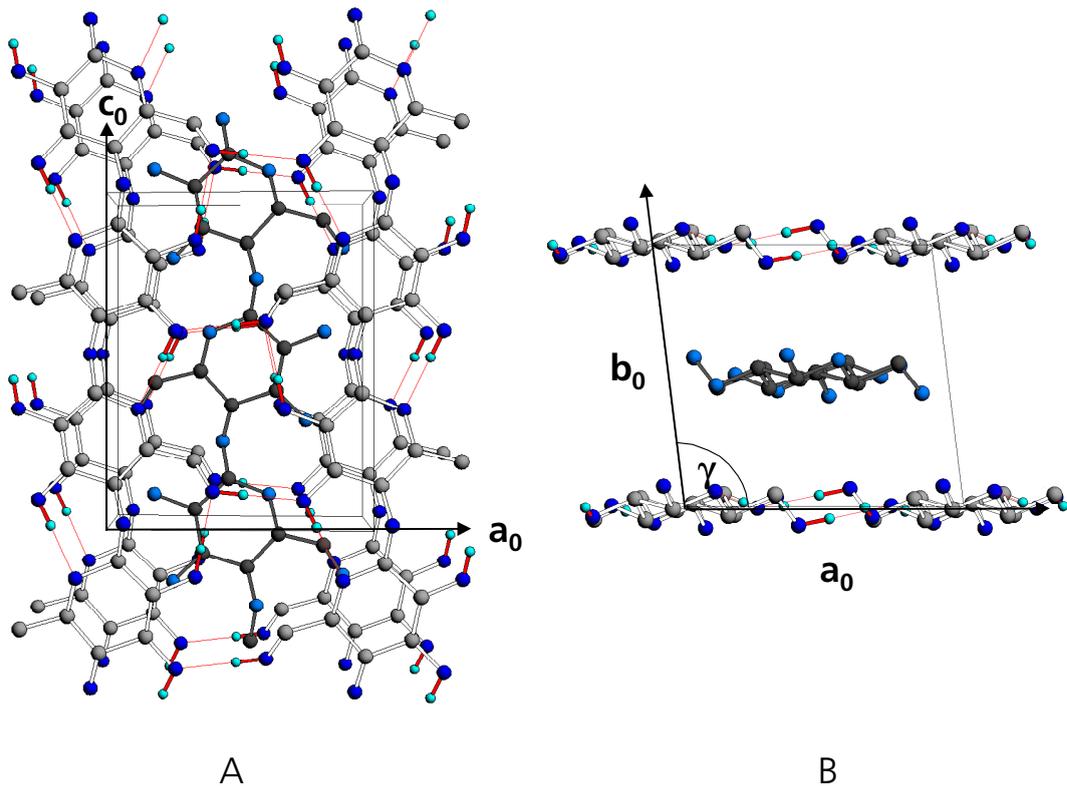


Abb. 2-2 Kristallstruktur der Cellulose I, Bild A: Projektion der EZ \perp $[020]$ in perspektivischer Darstellung, Bild B: Projektion der EZ \perp $[004]$.

Die Anhydroglucoseeinheit besitzt drei OH-Gruppen, die intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. In der Cellulose I wird die freie Drehbarkeit der glycosidischen Bindung durch die intramolekulare H-Brücke zwischen der OH-Gruppe am Kohlenstoffatom C(3) und dem O(5)-Ringsauerstoff unterbunden und damit eine lineare Versteifung der Kette bewirkt. Eine weitere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung existiert zwischen der OH-Gruppe am Kohlenstoffatom C(6) und der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C(2') der benachbarten Glucose Grundeinheit [6]. Alle Wasserstoffbrückenbindungen liegen in den (020)-Ebenen; die Gesamtstruktur ist eine Anordnung wasserstoffbrückengebundener Schichten (Abb. 2-2). Keine Wasserstoffbrückenbindungen werden entlang der Diagonale der Elementarzelle oder entlang der b-Achse angenommen. Intermolekulare Wasserstoffbrücken ($O(6)-H...O(3)$) zwischen benachbarten Celluloseketten entlang der a-Achse führen zur Zusammenlegung der Celluloseketten und zur Ausbildung der übermolekularen Struktur (Fibrillen).

Im Gegensatz zur Cellulose I existieren in der Cellulose II-Struktur neben der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung in den (020)-Ebenen auch H-Brücken entlang der

(110)-Ebenen zwischen Eckketten und Zentrumketten ($O(2)-H...O(2')$). Diese Zentrum-Eckketten Wasserstoffbrückenbindungen sind der Hauptunterschied zwischen nativen und regenerierten Strukturen und könnten die höhere thermodynamische Stabilität der letzteren bedingen.

Da in der Literatur die Indizierung der Netzebenen uneinheitlich und oft mit einer gewissen Willkür gehandhabt wird, soll an dieser Stelle kurz auf die Nomenklatur der Miller'schen Indizes (hkl) eingegangen werden.

In der konventionellen monoklinen Zelle liegt die zweizählige Drehachse parallel b; der Winkel β ist $> 90^\circ$, was nach der Konvention der International Tables for X-ray Crystallography [38] der zweiten Aufstellung entspricht. Die häufig zitierte Strukturarbeit von Meyer und Misch [5] verwendet die konventionelle monokline Aufstellung, allerdings mit einem Linkssystem, so daß der monokline Winkel $\beta < 90^\circ$ wird. Seit der viel beachteten Strukturarbeit von Gardner und Blackwell 1974 [6] hat sich in der Literatur mehr oder weniger die von ihnen verwendete Wahl des monoklinen Koordinatensystems in der ersten Aufstellung durchgesetzt. In der für Cellulose I bestimmten Raumgruppe $P2_1$ (ausführlich $P112_1$) liegt damit die zweizählige Schraubenachse und somit die Celluloseketten entlang der kristallographischen c-Achse, was den Vorteil einer größeren Anschaulichkeit gegenüber der von Meyer und Misch [5] verwendeten Nomenklatur besitzt. Der monokline Winkel wird $\gamma > 90^\circ$. Aus diesem Grund soll auch in dieser Arbeit diese Nomenklatur verwendet werden.

2.1.4 Die übermolekulare Struktur

Die komplizierte übermolekulare Struktur der Cellulose in ihrer Vielzahl von Erscheinungsformen ist ein intensiv untersuchtes und bis heute kontrovers diskutiertes Forschungsgebiet. Zahlreiche Übersichtsarbeiten sind zu diesem Thema erschienen [28, 33, 39, 40].

Bei der Biosynthese aggregieren die Celluloseketten zu fadenförmigen Fibrillenbündeln, die seitlich durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Diese sogenannten Mikrofibrillen, die ausreichend geordnet sind, um kristalline Röntgeninterferenzen zu zeigen, bilden die morphologische Grundbaueinheit der übermolekularen Struktur, die durch Parameter wie z. B. Kristallinitätsgrad und Kristallitgrößen charakterisiert werden kann.

Um 1858 äußerte erstmalig der Botaniker von Nägeli [24] die Annahme, daß die unter dem Lichtmikroskop sichtbaren Fasern in submikroskopische längliche Partikel unterteilt seien, die er als Kristallite betrachtete und als Mizellen bezeichnete. Der kristalline Bau der Cellulose wurde später durch Ambronn's Studien der Doppelbrechung an Cellulosefasern [41] bestätigt. Erst mit dem Aufkommen der Röntgenbeugung konnte die Vorstellung vom kristallinen Charakter der Cellulose überzeugend bewiesen und damit auch das zu seiner Zeit weitgehend unbeachtete Konzept von Nägelis bestätigt werden.

Das auf von Nägeli zurückgehende Mizellarmodell, der ersten Theorie zum übermolekularen Aufbau der Cellulose, geht von diskreten backsteinförmigen Kristalliten (Mizellen) aus, die von quellfähigen Kittsubstanzen in den Zwischenräumen zusammengehalten werden. Weiterentwicklungen dieses Modells stammen z. B. von Meyer [42] und Seifritz [43]. Die Diskrepanz zwischen den mit Röntgenbeugung bestimmten Längsdimensionen der Kristallite, die um Größenordnungen unter den aus Viskositätsmessungen erhaltenen Kettenlängen lagen, fand in den Modellen von z. B. Kratky [44] und Frey-Wyssling [45] ihre Berücksichtigung. In diesen Modellen wurde der Gedanke der Individualmizelle verworfen und durch ein System von geordneten Bereichen mannigfaltiger Form und Größe ersetzt. Die Enden der Mizelle sind nicht ebene Flächen, sondern gehen in aufgesplitterte amorphe Bereiche, die sog. Fransen über. Aus diesen Vorstellungen entwickelte sich das über Jahre anerkannte Fransenfibrillarmodell, nach dem sich kettenförmige Makromoleküle über gewisse Segmentlängen in kristallinen Bereichen zusammenlagern, wobei sie aufgrund ihrer Länge mehrfach kristalline wie auch amorphe Bereiche durchlaufen (kristallin-amorphes Zweiphasenmodell) [46-48]. Hochauflösende Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie führte zu Modellen, die die Existenz sog. Elementarfibrillen als Untereinheit der Mikrofibrille als einer elementaren Grundstruktureinheit der Cellulose annehmen [49, 50]. Diese Elementarfibrillen sind entlang ihrer Gesamtlänge kristallin, besitzen einen Querschnitt von 3.5 nm x 3.5 nm und enthalten etwa 36 Celluloseketten. Die Existenz einer einheitlichen Elementarfibrille ist umstritten [51], da zahlreiche Autoren von kleineren Elementarfibrillen berichten [52, 53].

Andere Modelle gehen von einem einphasig fehlgeordneten Modell der Mikrofibrille aus [54-56] mit parallel angeordneten Elementarfibrillen, die durch Kettenendverteilungen, Lockerstellen oder durch Knickstellen und Verdrillen der Mikrofibrillen gestört sind.

Neuere Modelle gehen wieder von separaten kristallinen und amorphen Regionen aus, wobei ein kristalliner Kern, der aus Elementarfibrillen besteht, in einer amorphen oder parakristallinen Matrix aus Ketten liegt, die parallel in Richtung der Mikrofibrillenlänge liegen, sonst aber nicht geordnet sind. Hemicellulosen und andere Kittstoffe verbinden die amorphen und kristallinen Regionen [40, 57]. Damit nähert sich die heutige Diskussion mit Abwandlungen wieder dem ursprünglichen Konzept von Nägelis.

2.2 Textur

2.2.1 Einleitung

Im Mittelpunkt der methodischen und systematischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit steht die Charakterisierung der Kristallitorientierung von nativen Cellulosevliesen und Cellulose-Regeneratfolien. Im folgenden soll daher kurz auf einige Grundlagen der röntgenographischen Texturanalyse [58] eingegangen werden.

Betrachtet man einen einzelnen Kristallit eines polykristallinen Materials, so ist dessen Orientierung im Raum durch die Lage des kristallitspezifischen Achsensystems (mit den kristallographischen Basisvektoren a , b , c und den Winkeln α , β , γ) in bezug auf ein in der Regel orthogonales Referenzsystem (z. B. das Probensystem einer Folie mit den Achsen M = Maschinenrichtung, T = transversale Richtung, N = Normalenrichtung) charakterisiert. Treten alle möglichen Orientierungen mit der gleichen Häufigkeit auf – wie im Falle eines pulverförmigen feinkristallinen Präparates – verhält sich das Präparat als Ganzes isotrop. Häufig wird die Abweichung von dieser regellosen Verteilung als Textur bezeichnet, was aber nicht ganz korrekt ist, weil der isotrope Fall ebenfalls einen Texturtyp darstellt [59]. Unter Textur ist neutral die Orientierungsverteilung der Kristallite in polykristallinen Materialien zu verstehen; bei Abweichungen vom isotropen Texturtyp kann man von Vorzugsorientierung sprechen.

Polykristalline Materialien weisen häufig bedingt durch ihren Entstehungsprozeß (Metallbleche, Polymerfolien- oder fäden), durch die geometrische Gestalt der Kristallite (stab- oder plättchenförmig) oder ihre molekulare Struktur (lange Molekülketten, Polymere) eine Tendenz zur Ausbildung spezifischer Vorzugsorientierungen auf, die ausgeprägte Anisotropien im mechanischen Verhalten bedingen. Texturuntersuchungen an Polymeren dienen daher zum einen zur Aufklärung einer vorhandenen Festkörperstruktur an sich, sind aber auch wertvoll zur Erklärung von Strukturbildungsmechanismen und schließlich unbedingt erforderlich zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von z. B. Fäden oder Folien.

Oftmals genügt es allerdings nicht festzustellen, daß die Kristallite eine oder mehrere Vorzugsorientierungen (Ideallagen) besitzen können. Für ein tiefergehendes Verständnis von den Vorgängen der Strukturbildung und Änderung während eines Deformationsprozesses ist es nötig, die Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) der Kristallite zu kennen. Diese ist mit den üblichen röntgenographischen Methoden nicht direkt meßbar. Experi-

mentell ermittelt werden können die sog. Polfiguren (Kap. 2.2.3), die Integrale über diese Funktion darstellen. Die Berechnung der OVF aus den Polfiguren ist mathematisch sehr aufwendig.

In einem vereinfachten und üblichen Verfahren beschränkt man sich praktisch (auch in der vorliegenden Arbeit) darauf, den Texturtyp festzustellen und einen hierauf bezogenen Orientierungsgrad zu ermitteln. So liegt z. B. im häufig untersuchten, relativ einfachen Fall der Faserorientierung als Texturtyp eine uniaxiale Orientierung vor, dessen Orientierungsgrad u. a. durch den sog. Hermans-Faktor [60] bestimmt werden kann. Im folgenden soll kurz auf die heute gebräuchlichen Texturtypen eingegangen werden.

2.2.2 Texturtypen

Die Zuordnung einfacher Vorzugsorientierungen oder – beim Vorliegen komplexerer Texturen – die Aufteilung in einfache (Grund)texturtypen entspricht einer phänomenologischen Klassifizierung von Orientierungsverteilungen. Für Cellulose hat Sisson [61] diese Form der Charakterisierung zuerst eingeführt, indem er häufig wiederkehrende Vorzugsorientierungen von Kristallitflächen oder -achsen bezüglich äußerer Elemente der Probengeometrie (Reckrichtung / Faserachse) unterschiedlichen Texturtypen zuordnete. Heffelfinger und Burton [59] haben diese Einteilung modifiziert und auf sechs Texturtypen erweitert. Komplizierte Orientierungsverteilungen lassen sich in den meisten Fällen als Überlagerung dieser Grundtypen darstellen.

Grundtexturtypen in der Nomenklatur nach Heffelfinger und Burton [59]:

a) isotrop

Die Kristallite sind in der Probe regellos verteilt und können ohne Einschränkungen alle möglichen Orientierungen einnehmen. Wie am Beispiel eines länglichen Cellulosekristallits, der in Abb. 2-3 stellvertretend für die resultierende Gesamtorientierung wichtiger Texturtypen dargestellt ist, liegt im isotropen Fall (Bild links) keine Kristallitachse oder Kristallitfläche parallel einer Achse oder Ebene des Referenzsystems (Probensystem).

b) planar

Die einzige Bedingung für diesen Texturtyp ist, daß eine Kristallitachse (in der Regel die Moleküllängsachse) parallel zu einer der äußeren Referenzebenen liegt, so daß für alle weiteren Kristallelemente keine Vorzugsorientierung auftritt. Die Referenzebene kann z. B. bei Polymerfilmen parallel zur Probenebene liegen, muß dies aber nicht.

c) uniplanar

Beim uniplanaren Texturtyp ist eine Kristallitfläche parallel zu einer äußeren Bezugsebene orientiert (Abb. 2-3, Bild Mitte); für alle anderen Kristallelemente bestehen keine weiteren Bedingungen.

d) axial

Beim axialen Texturtyp liegt eine Kristallachse parallel einer Achse des Referenzsystems. Für Polymere findet sich dieser Texturtyp häufig als Orientierung der Kettenmoleküle parallel zur Reckrichtung (Fasertextur).

e) planar-axial

Eine Kristallitfläche liegt parallel zu einer äußeren Bezugsrichtung. Für die Kristallitachsen gibt es keine Bedingungen.

f) uniplanar-axial

Der uniplanar-axiale Texturtyp stellt die höchstmögliche Form der Orientierung dar. Eine Kristallitachse liegt parallel zu einer äußeren Referenzrichtung und eine Kristallitfläche ist parallel zu einer äußeren Bezugsebene orientiert (Abb. 2-3, Bild rechts).

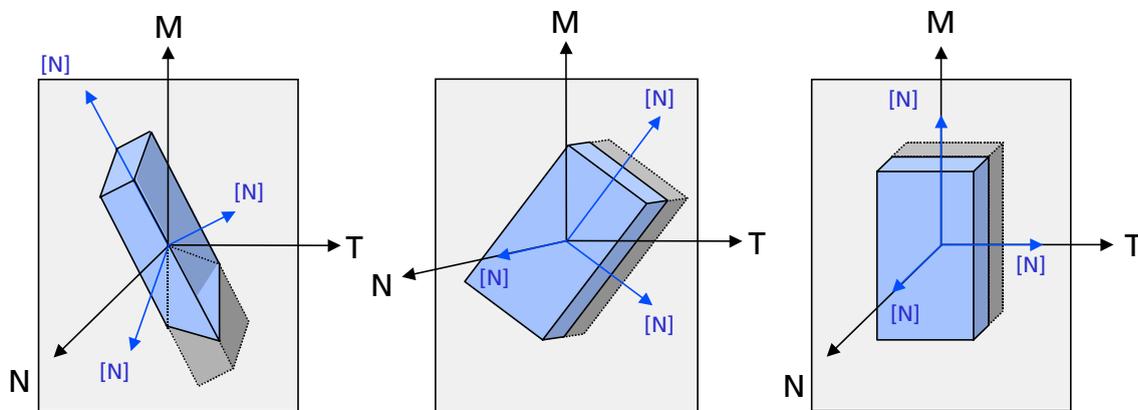


Abb. 2-3 Lage von Kristallflächen und Flächennormalen [N] eines schematisierten Cellulosekristallits in bezug auf das Probenkoordinatensystem (M, T, N) im Falle des isotropen (links), uniplanaren (Mitte) und uniplanar-axialen Texturtypes (rechts).

2.2.3 Polfigur

Die dreidimensionale Orientierung aller Kristallite im Raum wird exakt durch die Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) beschrieben, die jedem punktförmig gedachten Kristallit der Probe eine Drehung zuordnet und damit die Orientierung der Gesamtheit der Kristallite vollständig und eindeutig beschreibt. Eine solche Darstellung ist mathematisch sehr kompliziert und praktisch kaum zu handhaben.

Das experimentelle Verfahren der Röntgenbeugung bestimmt die räumliche Verteilung ausgewählter kristallographischer Richtungen in Form der Normalen der Netzebenen (hkl). Damit ist durch das Experiment die Information über die Orientierung der Kristallite auf die Angabe von zwei Drehwinkeln beschränkt. Den dritten Winkel, der angibt, welche Stellung die reflektierende Netzebene bezüglich ihrer Normalen als Drehachse einnimmt, kann das Verfahren nicht liefern. Wird die Kristallrichtung festgehalten und nur die Probenrichtung variiert, erhält man die Häufigkeit, mit der eine ausgewählte kristallographische Richtung auftritt. Die ebene Darstellung ist die Polfigur.

Aus der Polfigur läßt sich die Verteilung der untersuchten Netzebenenschar vollständig entnehmen. Ist die Kristallorientierung vollständig isotrop, werden die Pole über die gesamte stereographische Projektion verteilt sein. Ist andererseits eine Orientierung vorhanden, weisen die Pole in bestimmten Gebieten der Projektion Konzentrationen auf, wobei andere Gebiete wiederum vollständig leer bleiben.

Die Abb. 2-4 veranschaulicht das Prinzip der Polfigur. Die Folie ist mit einem probenfesten Koordinatensystem verbunden, dessen Achsen M (Maschinenrichtung), T (transversale Richtung) und N (Normalenrichtung) sind. Über der Probe befindet sich die sogenannte Lagekugel. Die Orientierung eines Kristallits hinsichtlich einer Fläche (kristallographische Netzebene) wird durch die Normale (Pol) der betrachteten Netzebene angezeigt, die durch die Lagekugel stößt. Die Lage der Normalen wird durch die Polarkoordinaten χ und ϕ beschrieben. Die Verteilung der Durchstoßpunkte der Normalen einer ausgewählten Netzebenenschar auf der Lagekugel spiegelt deren Orientierungsverteilung wider, die stereographische Projektion dieser Polverteilung in die Äquatorebene ist die Polfigur.

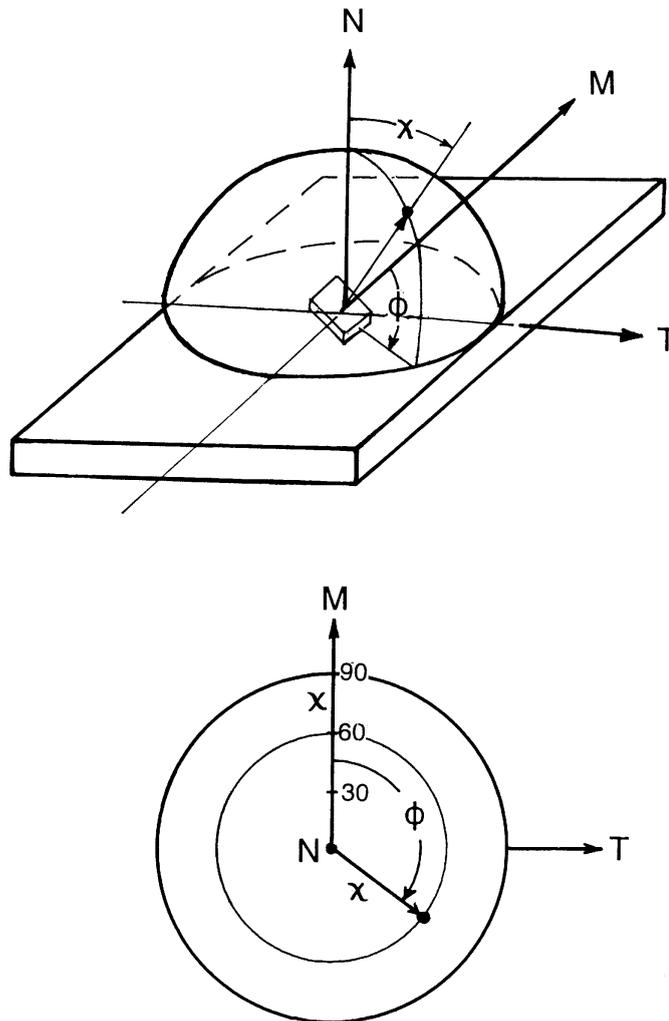


Abb. 2-4 Prinzipdarstellung zur Erläuterung von Polfiguren.

Der Winkel χ läuft dabei von der Mitte der Polfigur ($\chi = 0^\circ$) zum Rand der Polfigur ($\chi = 90^\circ$), die Zählung von ϕ beginnt in Maschinenrichtung ($\phi = 0^\circ$). Ist der Radius der Sphäre $r^* = 1/d(hkl)$ stimmt der Pol mit dem reziproken Gitterpunkt der betrachteten Netzebene überein, und die Dichte der Pole auf der Oberfläche dieser Sphäre ist die Repräsentation der reziproken Gitterpunktdichteverteilung.

Grundsätzlich ist es unter bestimmten Bedingungen möglich, aus einer Reihe von Polfiguren eine OVF zu ermitteln. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine OVF ermittelt werden; die verschiedenen Methoden zur Ermittlung der OVF sind ausführlich bei z. B. Bunge [62, 63] dargestellt.

3 Untersuchungsmethodik

3.1 Röntgentexturuntersuchungen

3.1.1 Planfilmkamera

Die Debye-Scherrer Methode wird routinemäßig eingesetzt, um feinkörnige polykristalline Pulverproben zu identifizieren (fingerprint-Methode), darüber hinaus liefert sie mit gewissen Einschränkungen kristallographische Informationen über die im Pulver vorliegenden Kristallite. Die Intensitätsverteilung der registrierten Interferenzringe läßt Schlüsse auf eine in der Probe vorliegende Textur zu. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Planfilmverfahren werden die Beugungsintensitäten anders als bei der Debye-Scherrer-Kamera auf einem ebenen Film aufgenommen, was den Vorteil hat, daß die Interferenzringe vollständig erhalten werden. Da bei Polymermaterialien im wesentlichen nur Vorwärtsinterferenzen auftreten, stellt die Planfilmkamera gerade für diese Materialien eine geeignete Routinemethode dar. Die Abb. 3-1 zeigt die geometrischen Verhältnisse.

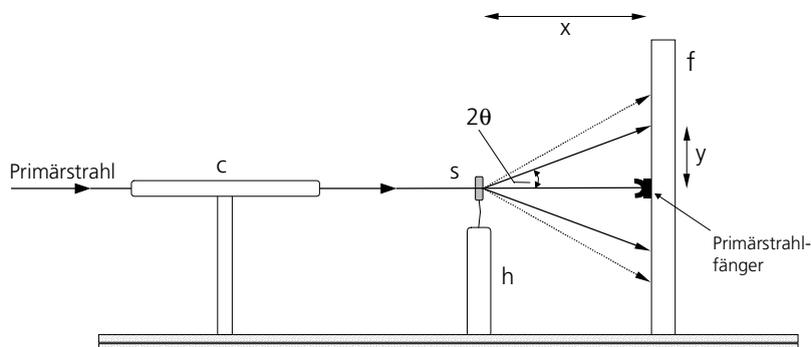


Abb. 3-1 Strahlengang in einer Planfilmkamera bei senkrechter Transmissionstechnik.

Der von der Röntgenröhre emittierte Primärstrahl durchläuft einen Ni-Filter, wird durch einen Kollimator c auf den gewünschten Querschnitt ausgeblendet und trifft in senkrechter Transmission auf den Probenhalter h mit der Probe s. Der unabgelenkte Primärstrahl wird durch einen Primärstrahlfänger absorbiert, um starke Untergrundschwärzung durch Streustrahlung zu vermeiden. Der Röntgenfilm f befindet sich in einer Kassette, die senkrecht zum Strahl positioniert ist.

Diese Technik liefert allerdings nur die Orientierungsverteilung derjenigen Netzebenen, deren Pole exakt auf dem Reflexionskreis liegen und gibt aus diesem Grund nur Schnitte durch die dreidimensionale Orientierungsverteilung der Kristallite wieder. Sie wird daher in der Regel zur Charakterisierung des Texturtyps eingesetzt, und zwar indem Aufnahmen in drei senkrecht zu einander stehenden Richtungen (in der Regel M, T und N) gemacht werden.

3.1.2 2-Kreis-Diffraktometer (Siemens D5000)

Das Zweikreisdiffraktometer weist gegenüber der Filmkamera eine höhere Auflösung auf, ist weitgehend automatisiert, verfügt über zwei voneinander unabhängige Drehkreise und kann für spezielle Aufgaben entsprechend erweitert werden (Heiz- oder Kühleinrichtung, Eulerwiege etc.). Ein Nachteil gegenüber der Filmkamera besteht darin, daß weniger Informationen erhalten werden und wesentlich längere Meßzeiten erforderlich sind.

In der Regel wird das Diffraktometer in Reflexion betrieben, das dabei verwendete Fokussierungsverfahren wird als Bragg-Brentano-Fokussierung bezeichnet. Für die Untersuchung an Polymeren und den meisten organischen Substanzen bei kleineren 2θ -Beugungswinkeln ($3-30^\circ$) wird jedoch die Transmissionsgeometrie bevorzugt verwendet. Die Abb. 3-2 zeigt den schematischen Verlauf eines Strahlenganges beim $\theta / 2\theta$ -Betrieb des Diffraktometers in symmetrischer Transmissionstechnik.

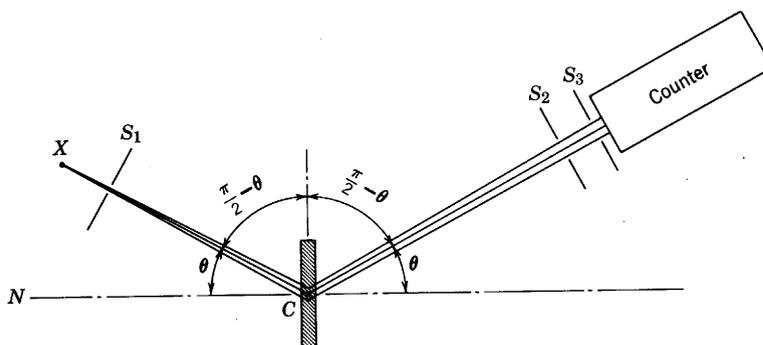


Abb. 3-2 Strahlengang eines 2-Kreis-Diffraktometers in symmetrischer Transmission, Abb. aus [64].

Beim Betrieb des Diffraktometers in Transmission wird gegenüber der Reflexionsanordnung auf die Bragg-Brentano-Fokussierung verzichtet, was geringer aufgelöste Interferenzen bedingt. Aus diesem Grund wird die Aperturblende S_1 wesentlich kleiner gewählt

und der Intensitätsverlust durch eine größere Öffnung des Zählrohrblendensystems kompensiert (S_2 , S_3).

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau des Diffraktometers in symmetrischer Transmission wurde zur Monochromatisierung der Cu-Strahlung ein gekrümmter Ge(111)-Kristall verwendet. Als Probenträger wurde ein Dreh-Durchstrahl-Probenwechsler benutzt, der es ermöglicht, die Probe um ihre Oberflächennormale mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 15-120 U / min zu drehen. Die Registrierung der Intensitäten erfolgte mit einem Szintillationszähler; standardmäßig wurden 2 mm-Streustrahlblenden und 0.2 mm-Detektorblenden verwendet.

Im Transmissionsbetrieb kann das 2-Kreis-Diffraktometer zur Untersuchung von Kristallorientierung verwendet werden:

Im normalen $\theta / 2\theta$ -Betrieb werden beim Vorliegen einer texturierten Probe Diffraktogramme erhalten, die in den Intensitäten charakteristischer Netzebenen Abweichungen im Vergleich zu denen einer isotropen Probe zeigen. Bei bekanntem Probenmaterial können aus dem Quotienten zweier oder mehrerer charakteristischer Reflexintensitäten Parameter erhalten werden, die mit gewissen Einschränkungen Aussagen über eine vorliegende Textur zulassen.

Bei einem sogenannten Spinnerscan wird der Detektor fest auf den 2θ -Winkel der zu untersuchenden Netzebene eingestellt, während die Probe bei festem θ -Winkel um ihre Probennormale gedreht wird. Dies entspricht einem ϕ -scan entlang eines Breitenkreises der Polfigur bei konstantem χ -Winkel. Ist der vorliegende Texturtyp bekannt, lassen sich mit Hilfe von Spinnerscans bestimmte Orientierungsparameter (Hermans-Faktor bei Fasern, Orientierungsgrade aus der Halbwertsbreite bei z. B. Folien) derjenigen Netzebenen bestimmen, die man in Reflexionsstellung bringen kann.

3.1.3 Texturgoniometer

Zur Registrierung der Intensitätsverteilung von Polfiguren haben sich heute Texturgoniometer durchgesetzt (Abb. 3-3).

Das Texturgoniometer (auch Einkristall- oder Vierkreisdiffraktometer) besitzt drei Drehachsen, die sich genauer als $10 \mu\text{m}$ in einem Punkt schneiden. In diesem Punkt wird die Probe zentriert. Durch rechnergesteuerte Motoren wird die Probe um diese Achsen im Raum derart zum einfallenden Strahl gedreht, daß für eine gewählte Netzebenenschar (hkl)

immer die Bragg'sche Gleichung $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (n = Ordnung der Interferenz, λ = verwendete Wellenlänge, d = Netzebenenabstand, θ = Glanzwinkel) erfüllt ist.

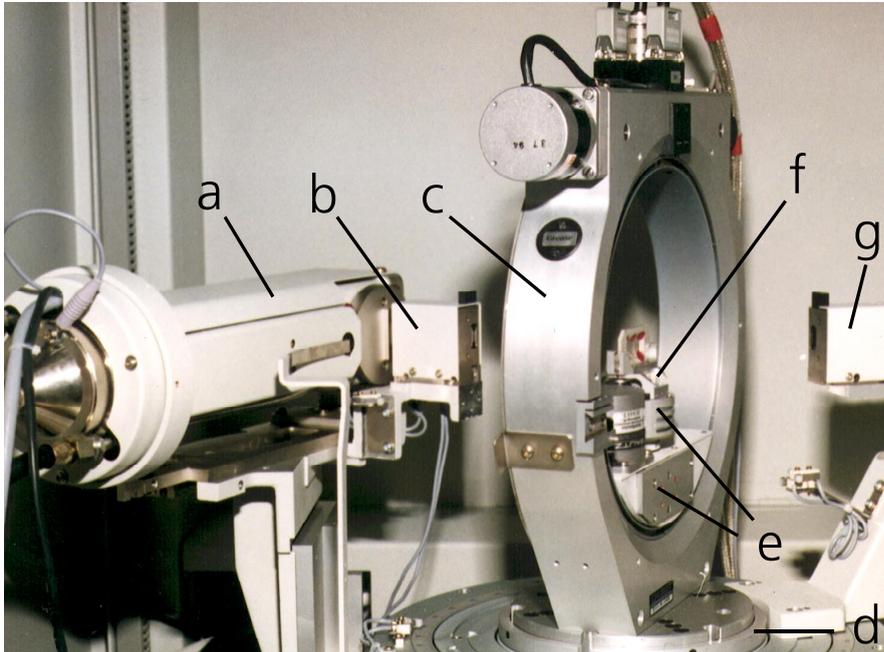


Abb. 3-3 Photo des Siemens-Texturgoniometer-Meßplatzes

a Röntgenröhre, **b** Aperturbende (bzw. Ni-Filter), **c** Euler-Wiege (χ -Kreis), **d** Grundplatte mit ω -Kreis, **e** Schrittmotoren, **f** Probenhalter (ϕ -Kreis) mit Horizontalschlitten, **g** Detektor (2θ -Kreis).

Um die Polfigur dieser Netzebene aufzunehmen, wird der Detektor fest auf den entsprechenden 2θ -Winkel der gewählten Netzebene eingestellt. Wie beim Zweikreisdiffraktometer bildet die Probennormale die Winkelhalbierende zwischen einfallender und gebeugter Strahlung. Die Probe wird um die verbleibenden zwei senkrecht aufeinander stehenden Achsen gedreht. Auf diese Weise werden alle Netzebenenorientierungen nacheinander in Reflexionsstellung gebracht. Die unter dem Winkel 2θ gebeugte Intensität ist der Häufigkeit der Netzebenennormalen bzgl. des Probenkoordinatensystems proportional.

Wie in Kap. 2.2.3 schon erwähnt, kann experimentell die dritte Achse, nämlich die Orientierung der Netzebene in bezug auf ihre Probennormale, auf diese Weise nicht erhalten werden.

Aufgrund geometrischer und instrumenteller Bedingungen kann die Polfigur nicht in einem Arbeitsgang vermessen werden, sondern erfordert zwei unterschiedliche Aufnahmegeometrien (Reflexions- und Transmissionstechnik), um die Beugungsintensitäten für

den gesamten Bereich der Polfigur aufzunehmen. Dabei wird in Reflexionstechnik das Zentrum der Polfigur in einem Bereich von $\chi = 0^\circ$ - 60° und der Rand der Polfigur in Transmissionstechnik von $\chi = 50^\circ$ - 90° vermessen. Der Bereich ist abhängig von der Konfiguration des verwendeten Texturgoniometers (z. B. offene oder geschlossene Eulerwiege, Kappa-Geometrie) und dem 2θ -Winkel der zu messenden Netzebene.

Bei der mechanischen Realisierung eines solchen Vierkreisdiffraktometers haben sich im wesentlichen zwei Grundtypen durchgesetzt: Geräte mit Eulergeometrie (Siemens) und weniger gebräuchliche Gerätetypen mit der sogenannten Kappa-Geometrie (Enraf-Nonius).

Das verwendete Texturgoniometer der Firma Siemens weist die Eulergeometrie auf: Die Basis des Gerätes ist um den ω -Kreis in der horizontalen Ebene drehbar, senkrecht dazu befindet sich der χ -Kreis, auf dessen Innenseite der Goniometerkopfschlitten vertikal im Kreis fahren kann. Schließlich läßt sich der Goniometerkopf mit dem ϕ -Kreis um seine eigene Achse drehen. Der vierte Kreis ist koaxial mit dem ω -Kreis gekoppelt und trägt das Zählrohr. Es besteht die Möglichkeit, das Texturgoniometer in Transmissions- und Reflexionsgeometrie zu betreiben und gestattet – falls erforderlich – auch die Aufnahme kompletter Polfiguren. Die Registrierung der Röntgenstrahlung erfolgt mit einem Szintillationszähler. Durch die Eulergeometrie tritt Abschattung und damit Einschränkung in den ω -Winkeln durch den mechanisch massiven χ -Kreis auf. Der Probenhalter führt während der Messung eine Translationsbewegung von 2 mm mit einer Geschwindigkeit von 1 mm / s aus, wodurch eine Mittelung über eine größere Probenoberfläche erfolgt.

Eine andere Möglichkeit, den Kristall im Raum zu bewegen wird durch die Kappa-Geometrie realisiert: Bei analog angeordneten ω - und ϕ -Kreisen wird anstatt des χ -Kreises eine um 50° gegen die Horizontalebene geneigte κ -Achse verwendet, die den Kristallträgerarm bewegt. Auf diesem ist, wiederum 50° gegen die κ -Achse geneigt, die ϕ -Achse des Goniometerkopfes angeordnet. Durch Kombination von κ - und ϕ -Drehung kann man dieselben Positionen ansteuern wie durch eine χ -Drehung bei der Eulergeometrie.

Bei Geräten mit Eulergeometrie tritt Abschattung und damit Einschränkung in den ω -Winkeln durch den mechanisch massiven χ -Kreis auf; bei der κ -Geometrie hingegen ist der obere Bereich des Raumes (für χ -Winkel $> 100^\circ$ in Eulerwinkeln) nicht zugänglich, in den ω -Winkeln gibt es hingegen keine Beschränkung.

Da im Rahmen dieser Arbeit ein Texturgoniometer der Firma Siemens mit geschlossener Eulerwiege verwendet wurde, soll im folgenden genauer die Aufnahmegeometrie der Reflexions- und Transmissionstechnik und die damit verbundenen notwendigen Korrekturen der registrierten Intensitäten beschrieben werden.

3.1.3.1 Betrieb in Reflexion

Beim Reflexionsverfahren nach Schulz [65] wird eine Bragg-Brentano-Geometrie realisiert. Der Detektor wird fest auf den 2θ -Winkel der zu vermessenden Netzebenenchar eingestellt. Einfallender und reflektierter Strahl (s_0 bzw. s) befinden sich auf derselben Seite der Oberfläche der Probe (Abb. 3-4). Die Kristallite, die sich in Reflexionsstellung befinden, sind (hkl) -Netzebenen, deren Normalen sich parallel zur Winkelhalbierenden zwischen einfallenden und gebeugten Strahl befinden.

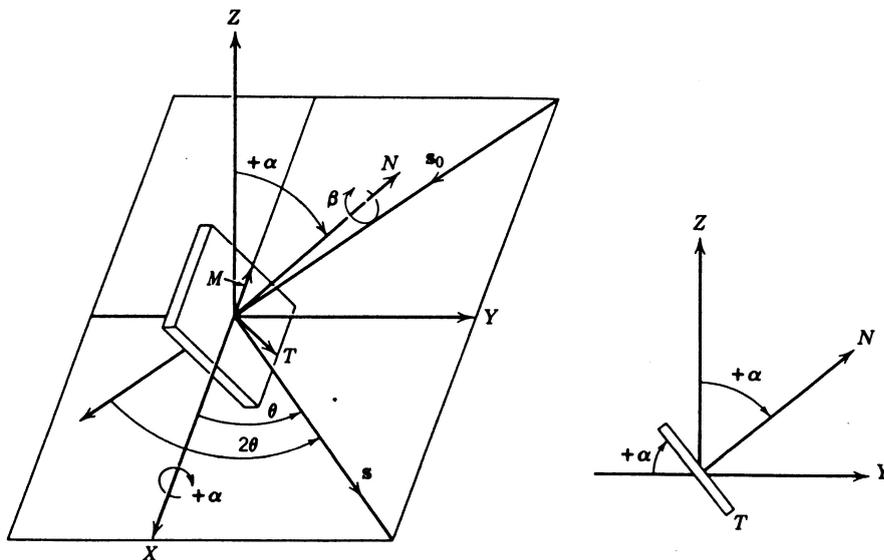


Abb. 3-4 Geometrie der Reflexionstechnik bei der Polfigurenmessung, Abb. aus [64].

Um einen Breitenkreis der Polfigur (ϕ -scan) abzutasten, erfolgt eine Drehung der Probe um die Probennormale N bei konstantem Winkel für die zweite Drehachse, die mit der Richtung X des kartesischen Koordinatensystems zusammenfällt und sich entlang des Schnittpunktes der Probenoberfläche mit der Goniometerebene befindet. Fällt die Probennormale mit der Z -Richtung zusammen, liegt die Probenebene in der äquatorialen XY -Ebene, und man erhält die Verteilungsdichte derjenigen Netzebenen, die parallel zur Oberfläche orientiert sind (Zentrum der Polfigur). Die Maschinenrichtung ist normalerweise entlang X orientiert.

3.1.3.2 *Betrieb in Transmission*

Bei der Transmissionsgeometrie nach Decker [66] fällt die Z-Koordinate mit der Diffraktometerachse zusammen, die XY-Ebene enthält einfallenden und gebeugten Röntgenstrahl (s_0 bzw. s) und das Zentrum der Probe. Die Probenbewegung wird durch zwei senkrecht aufeinander stehenden Achsen ausgeführt:

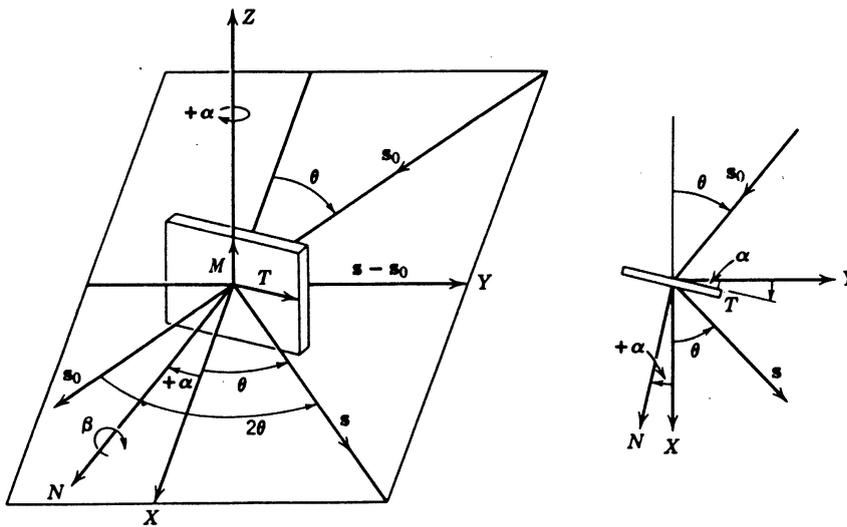


Abb. 3-5 Geometrie der Transmissionstechnik bei der Polfigurenmessung, Abb. aus [64].

Um einen Breitenkreis der Polfigur (ϕ -scan) abzutasten, erfolgt – wie bei der Reflexionsgeometrie – eine Drehung der Probe um die Probennormale N bei konstantem Winkel für die zweite Drehachse, die mit der Achse Z des kartesischen Koordinatensystems zusammenfällt.

Für den Winkel $\alpha = 0^\circ$ ist der Fall der symmetrischen Transmission erfüllt. Die Probenebene liegt in der YZ-Ebene, die Pole der beugenden Netzebenen fallen mit Y und die Probennormale N mit X zusammen. Eine Rotation der Probe um ihre Normale N entspricht einem ϕ -scan entlang des Randes der Polfigur bei $\chi = 90^\circ$. Durch Neigung der Probe aus der symmetrischen Stellung durch Drehung der Achse Z um bestimmte Werte für α werden Kreise der Polfigur für χ -Werte $< 90^\circ$ gescannt.

Erkennbar wird aus Abb. 3-5 ebenfalls, daß die Transmission für Winkel $\alpha = 90^\circ - \theta$ versagt, da bei diesem Winkel gebeugter Strahl s und Probenoberfläche parallel werden. (Bei den durchgeführten Untersuchungen war gerätebedingt (Abschattung) der größte praktikable Winkel $\alpha = 90^\circ - 57.5^\circ + \theta_{hkl}$.)

Die χ - und ω -Kreise des Texturgoniometers realisieren die β - bzw. die α -Drehungen bei der Transmissionstechnik, während bei der Reflexionstechnik die α - bzw. β -Bewegungen durch die χ - und ϕ -Kreise erfolgen.

3.1.3.3 Datenaufbereitung und Korrekturen

Für die Polfigurenermittlung cellulosischer Materialien in Transmissions- und Reflexionstechnik wurden folgende Anpassungen durchgeführt:

Um die Intensitätsausbeute zu erhöhen, wurde anstelle eines Punktfocus eine Schlitzblende mit einer Strahllänge von ca. 3 cm verwendet. Hiermit in Zusammenhang war es erforderlich, die rechteckige Öffnung der serienmäßigen Probenhalter für den Reflexionsbetrieb kreisförmig aufzubohren, um zu verhindern, daß ein Teil des Strahls bei der Drehung um die Probennormale (N) abgeschnitten wird.

Leermessungen in Reflexionsstellung zeigten, daß durch Umwickeln des unteren Teils des Probenhalters mit einem ca. 1 cm breiten Bleiband der Anteil der vom Detektor registrierten Parasitärstrahlung um ca. 8 % reduziert werden konnte.

Die Datenaufbereitung und Darstellung erfolgt mit Hilfe des mitgelieferten SIEMENS-Programmes DIFFRAC-AT-TEX. Im Rahmen des Programmes können die Meßwerte auf Absorption und Untergrund korrigiert und normiert werden und als Polfiguren graphisch dargestellt werden. Mit Hilfe eines geeigneten isotropen Korrekturfiles (wenn vorhanden), können im Reflexionsfall die Daten zusätzlich auf Defokussierung korrigiert werden. Konstante ϕ -Schnitte durch die normierten Polfigurintensitäten sind möglich, jedoch keine χ -scans. Auch können die Schnitte innerhalb des Programmes nicht weiter ausgewertet werden. Ein weiterer Nachteil des Programmes besteht darin, daß die korrigierten und normierten Daten nicht exportiert werden können, sondern lediglich die unkorrigierten und unnormierten registrierten Intensitätswerte in Abhängigkeit der Winkel ϕ und χ , so daß die Korrekturen – will man eine quantitative Weiterverarbeitung der Daten – vor jeder weiteren Auswertung „von Hand“ nochmals durchgeführt werden müssen.

Um von den registrierten Intensitätswerten $I_{hk}(\phi_i, \chi_i)$ Aussagen über die Dichte der Netzebenenverteilung machen zu können, sind sowohl probenspezifische als auch durch die Aufnahmegeometrie bedingte Korrekturen notwendig. Es wurde ein Excel-Programm geschrieben, mit dem die im folgenden besprochenen Korrekturen durchgeführt wurden.

Die Untergrundkorrektur

Um die bei der Polfigurenmessung registrierten Intensitätswerte $I_{hkl}(\chi_i, \phi_i)$ der vermessenen Netzebene (hkl) von der Untergrundstreuung zu separieren, sind unter gleichen Bedingungen auf beiden Seiten des Bragg-Maximums ein hoher $I_{U1}(\chi_i, \phi_i)$ und niedriger Untergrundwert $I_{U2}(\chi_i, \phi_i)$ mit zu vermessen. Da der Untergrund weitgehend von dem Winkel ϕ_i unabhängig ist, wurde standardmäßig die Messung der Untergrundwerte für alle χ_i -Winkel bei konstantem $\phi = 0^\circ$ durchgeführt, um die Meßzeiten zu reduzieren. Die exakten 2θ -Winkel für das Interferenzmaximum I_{hkl} und die beiden Untergrundwerte I_{U1} und I_{U2} sind vor jeder Polfigurenmessung durch 2θ -scans zu ermitteln und zwar bei konstantem $\phi = 0^\circ$ für den Start- und Endwert des Winkels χ (Abb. 3-6).

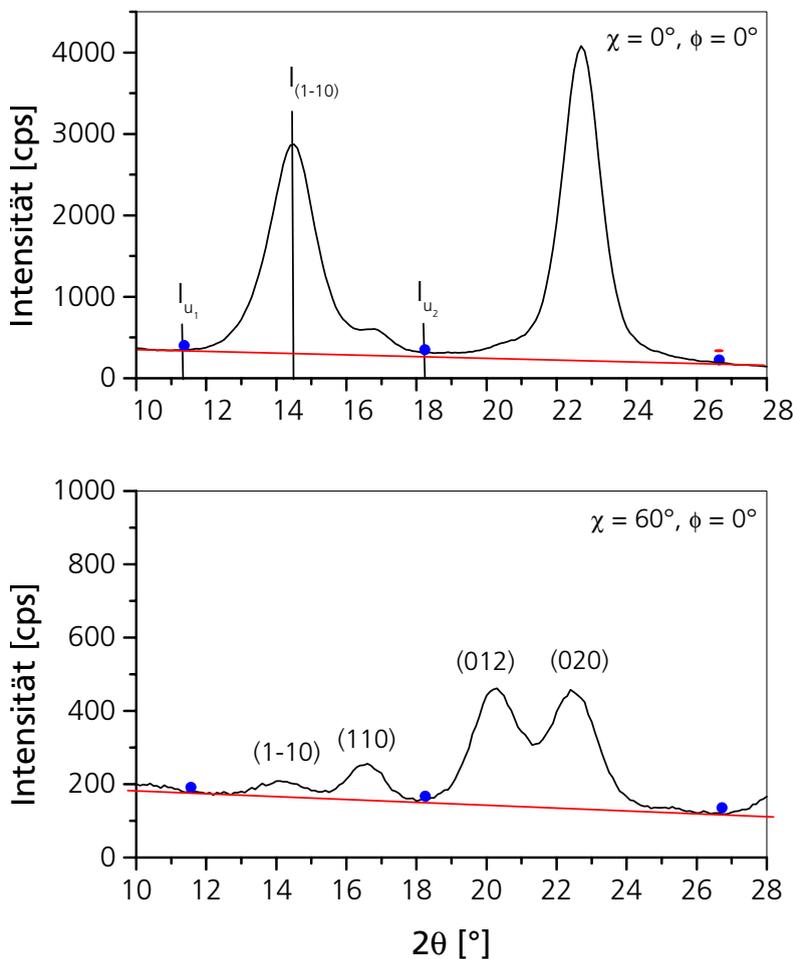


Abb. 3-6 Veränderung von Reflexprofilen und Untergrundstreuung zweier $\theta/2\theta$ -scans in Abhängigkeit vom Winkel χ (Bild **a**: $\chi = 0^\circ$, Bild **b**: $\chi = 60^\circ$) in Reflexionstechnik am Beispiel eines uniplanar orientierten Bakteriencellulosevlieses.

Der Mittelwert $I_{UM}(\phi_{0^\circ}, \chi_i)$ beider Untergrundintensitäten $I_{U1}(\phi_{0^\circ}, \chi_i)$ und $I_{U2}(\phi_{0^\circ}, \chi_i)$ wird von den gemessenen Intensitätswerten $I_{(hkl)}(\phi_i, \chi_i)$ subtrahiert.

$$\text{Gl. 1} \quad I_{c(hkl)}(\phi_i, \chi_i) = I_{(hkl)}(\phi_i, \chi_i) - I_{UM}(\phi_{0^\circ}, \chi_i)$$

Bei diesem Verfahren wird zwischen den beiden Untergrundpunkten ein linearer Untergrundverlauf über 2θ angenommen. Weiterhin sollten keine benachbarten Reflexe vorhanden sein, um unerwünschte Koinzidenzen zu vermeiden.

Die Absorptionskorrektur

Bei der Korrektur der Absorption muß zwischen Reflexions- und Transmissionsgeometrie unterschieden werden.

Reflexion

Bei der Reflexionstechnik nach Schulz [65] nimmt die Röntgenweglänge durch die Probe für $\chi = 0^\circ$ (Mitte der Polfigur) ein Minimum an und steigt für $\chi > 0^\circ$ an. Für den Fall $\chi = 0^\circ$ berechnet sich die röntgenographisch optimale Dicke t_m der Probe nach:

$$\text{Gl. 2} \quad t_m \geq \frac{3.2}{\mu} \frac{\rho}{\rho'} \sin\theta$$

- μ linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]
- ρ theoretische Dichte der Präparates [g/cm^3]
- ρ' experimentell ermittelte Dichte des Präparates [g/cm^3]

Durch den Term ρ / ρ' wird ein möglicher Dichteunterschied zwischen dem polymeren Festkörper als bulk-Material und der konkreten Probe berücksichtigt. Näherungsweise gilt für Gl. 2 $t_m \approx 3 / \mu$. Alle Proben mit einer Dicke $t < t_m$ zeigen eine geringere Intensität.

Für χ -Winkel $> 0^\circ$ wird die symmetrische Reflexion verlassen. Aufgrund des streifenden Einfalls kommt es bei größeren χ -Winkeln zu einer zunehmenden Defokussierung, so daß für bestimmte Winkel χ der Strahlquerschnitt größer als die bestrahlte Probenoberfläche wird, was einen zunehmenden Intensitätsverlust zur Folge hat.

Ebenso wird durch die Aufweitung des gebeugten Strahls ein Teil der Intensität durch das Blendensystem am Detektor abgeschnitten. Daher sollte – um eine gute Auflösung zu erhalten – die Probendicke und die axiale Divergenz des einfallenden Strahls begrenzt werden.

Schulz [65] hat gezeigt, daß Intensitätswerte für χ -Winkelwerte $> 0^\circ$ nach folgender Gleichung auf Absorption korrigiert werden können:

$$\text{Gl. 3} \quad \frac{I_{0^\circ}}{I_\chi} = \frac{1 - \exp\left(-2\mu \frac{t}{\sin\theta}\right)}{1 - \exp\left(-2\mu \frac{t}{\sin\theta \cos\chi}\right)}$$

I_{0° Intensität der Probe beim Winkel $\chi = 0^\circ$

I_χ Intensität der Probe beim Winkel $\chi \neq 0^\circ$

Für kleine Werte von θ und größere Werte von μt kann die Korrektur vernachlässigt werden, wenn nicht absolut genaue Intensitäten benötigt werden.

Transmission

Für Winkel von $\chi = 0^\circ$ ist der Fall der symmetrischen Transmission erfüllt und die Absorption ist für Intensitäten, die unter einem Winkel $2\theta > 0^\circ$ gemessen wurden, durch folgende Korrekturformel gegeben:

$$\text{Gl. 4} \quad \frac{I_{0^\circ}}{I_{2\theta}} = \frac{\exp[-\mu t(1 - \sec\theta)]}{\sec\theta}$$

Die röntgenographisch optimale Dicke im Fall der symmetrischen Transmission berechnet sich nach:

$$\text{Gl. 5} \quad t_m = \frac{1}{\mu \sec\theta}$$

Für Winkel von $\chi \neq 0^\circ$ wird die Transmission asymmetrisch, und die gebeugte Intensität unterscheidet sich aufgrund der ansteigenden Weglänge durch die Probe von der Intensität, die bei $\chi = 0^\circ$ gebeugt wird.

Die entsprechende Korrekturformel der Absorption für eine Probenneigung aus der symmetrischen Transmission lautet nach Decker, Asp und Harker [66]:

$$\text{Gl. 6} \quad \frac{I_{0^\circ}}{I_{\pm\alpha}} = \frac{\mu t \exp[-\mu t / \cos\theta]}{\cos\theta} \cdot \frac{[\cos(\theta \pm \alpha) / \cos(\theta \mp \alpha)] - 1}{\exp[-\mu t / \cos(\theta \pm \alpha)] - \exp[-\mu t / \cos(\theta \mp \alpha)]}$$

Um diese Formel anwenden zu können, ist es notwendig, die μ -Werte der untersuchten Proben zu kennen. Diese können bei bekannter chemischer Zusammensetzung berechnet werden. Für genauere Berechnungen ist es jedoch günstiger, die μ -Werte experimentell zu ermitteln. Dazu wurde am Siemens D5000 Diffraktometer die Intensität eines isotropen Polyethylen (PE) Eichpräparates bei festem Winkel $2\theta = 19.0^\circ$ einmal ohne und einmal mit einer Celluloseprobe im Strahlengang gemessen. Die Schwächung des zweiten Intensitätswertes gegenüber dem ersten Wert wird durch die Absorption der Celluloseprobe verursacht. Der μ -Wert der Probe μ_{exp} berechnet sich nach Gl. 7:

$$\text{Gl. 7} \quad \mu_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{I_{\text{PE}}}{I_{\text{PE+Probe}}}\right)$$

3.2 Röntgenweitwinkelbeugung zur Bestimmung übermolekularer Strukturparameter

3.2.1 Bestimmung des Kristallinitätsgrades

Wichtige übermolekulare Strukturparameter partiellkristalliner Polymerproben, die mit der Röntgenweitwinkelstreuung ermittelt werden können, sind der Kristallinitätsgrad und die Kristallitgrößen. Als physikalisch gut begründete Methode zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades ist die Methode nach Ruland und Vonk [67, 68] anzusehen, mit deren Hilfe neben dem Kristallinitätsgrad x_c auch ein Unordnungsparameter k bestimmt wird. Die Anwendung der Methode auf Cellulose ist von Fink und Walenta [69] ausführlich demonstriert worden.

3.2.2 Bestimmung der Kristallitgrößen

Zur Bestimmung von Kristallitgrößen sind in der Regel nach Abzug der Untergrundstreuung überlagerte Reflexe zu separieren. Hierzu sind die Pearson VII Funktionen geeignet. Über die Halbwertsbreite β eines Reflexes lassen sich mittels Scherrer-Gleichung

$$\text{Gl. 8} \quad D = K \cdot \lambda / (\beta \cos \theta_{\max})$$

mittlere Kristallitgrößen D (Gewichtsmittel) senkrecht zur Netzebenenschar des ausgewerteten hkl -Reflexes ermitteln ($K = 0.89$, $\lambda =$ Röntgenwellenlänge). Wegen des hierbei vernachlässigten Peak-Verbreiterungseffektes infolge der Gitterstörungen handelt es sich um „minimale“ mittlere Kristallitgrößen, die von den korrekten Werten bei Cellulose um bis zu ca. –10 % abweichen können, wie mit einer Einlinien-Fouriermethode gezeigt werden konnte [70, 71]. Für die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen durchgeführten Bestimmungen des Kristallinitätsgrades und der Kristallitgrößen wurde das früher in der Arbeitsgruppe entwickelte Programm WAXS7 routinemäßig benutzt.

3.3 Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung

An der Polymermeßstrecke A2 des DESY-HASYLAB Hamburg erfolgten Beugungsexperimente mittels Synchrotronstrahlung an nie getrockneter Bakteriencellulose im Weitwinkelbereich.

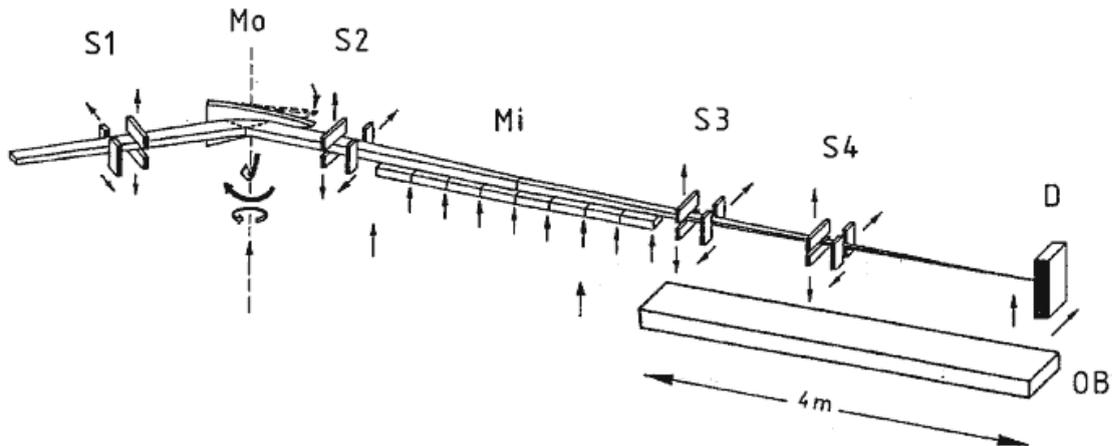


Abb. 3-7 Schema der Strahlgeometrie der Polymermeßstrecke A2/Hasylab (DESY).

Von der Geometrie her ist die Polymermeßstrecke A2 als doppelfokussierendes Kleinwinkelröntgendiffraktometer für zeitaufgelöste Messungen an schwach streuenden Proben ausgelegt, das bei Bedarf auch für den Weitwinkelbetrieb umgebaut werden kann. Die Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.15 \text{ nm}$ wird über einen drehbar gelagerten gekrümmten Ge(111)-Kristall (MO) monochromatisiert. Die vertikale Fokussierung des Strahls erfolgt über eine Reihe linear angeordneter Quarzspiegel (MI). Die räumliche Auflösung des Instruments ist hauptsächlich durch die Weite der Aperturblende (S3) und den Abstand zwischen Probe, Streustrahlblende (S4) und Detektor bestimmt. In Abhängigkeit von der gewünschten Auflösung kann der Abstand in einem Bereich von wenigen Zentimetern bis zu etwa drei Metern durch geeignete Positionierung auf einer optischen Bank (OB) gewählt werden. Die Streustrahlung wird mit Hilfe ortsempfindlicher Detektoren (diese Messung: Imageplate-System) registriert. Zwischen der Probe und dem Blendensystem wurde auf der optischen Bank ein Vakuumtopf positioniert, um die parasitäre Luftstreuung zu reduzieren. Die Strahlintensität der Synchrotronstrahlung betrug ca. das 10^4 -fache einer herkömmlichen Cu-Röntgenröhre (1,5 kW) und ermöglichte somit erheblich reduzierte Meßzeiten.

3.4 Ergänzende Messungen

3.4.1 Elektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Untersuchungen wurde von den luftgetrockneten BC-Vliesen durch Beschattung der Vliesoberfläche mit Pt im Winkel von 45° (4 nm) und anschließende Bedampfung mit C (10-14 nm) als Stützschiicht ein Oberflächendirektabdruck erzeugt. Durch Behandlung mit 70%iger H₂SO₄ wurden die Abdruckfilme von anhaftender BC befreit und diese auf mit C befilmten Trägernetzen aufgefangen. Zur Bestimmung von Mikrofibrillenbreiten der BC erfolgte eine Negativkontrastierung mit 2%iger Uranylacetatlösung. Dazu wurden die initialfeuchten BC-Vliese unter definierten Bedingungen aufgeschlagen (und im Ultraschallbad desintegriert), die BC-Dispersion 30 min mit 2%iger Uranylacetatlösung behandelt und anschließend bei 3 MHz auf mit C befilmten Trägernetzen aufgenebelt. Die TEM-Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät CM 200 (Philips) bei 120 kV.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Untersuchungen wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JSM 6300 F (Jeol) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV unter einem Kippwinkel von 30° durchgeführt. Zur Vermeidung von Aufladungen erfolgte eine Besputterung der Proben mit 3–5 nm Platin in der MED 010 (Fa. BAL-TEC).

3.4.2 NMR-Spektroskopie

Hochaufgelöste ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren (¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren) erhält man durch zusätzliche schnelle Probenrotation unter dem magischen Winkel zur Richtung des äußeren Magnetfeldes (MAS). Die geringe Nachweisempfindlichkeit (niedrige natürliche Häufigkeit des ¹³C-Isotops) erhöht man durch die Kreuzpolarisation (CP), deren Wirksamkeit über die Kontaktzeit (mixtime) optimiert bzw. gesteuert wird. Der CP-Prozeß verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis außerdem durch die Möglichkeit, kürzere Pausen zwischen den Experimenten zu realisieren (Wiederholzeit). Das Prinzip der NMR-Anordnung ist in Abb. 3-8 schematisch dargestellt.

Die Experimente an hochgequollenen, initialfeuchten BC-Proben wie auch an getrockneten Vliesen wurden bei einer Feldstärke von 9,4 T (400 MHz Protonenresonanzfrequenz) an einem Spektrometer der Firma Varian (Unity 400) durchgeführt. Die Probenrotation

betrug 5 bis 6 kHz, die Kontaktzeit 1 ms und die Wiederholzeit zwischen den Experimenten 3 s.

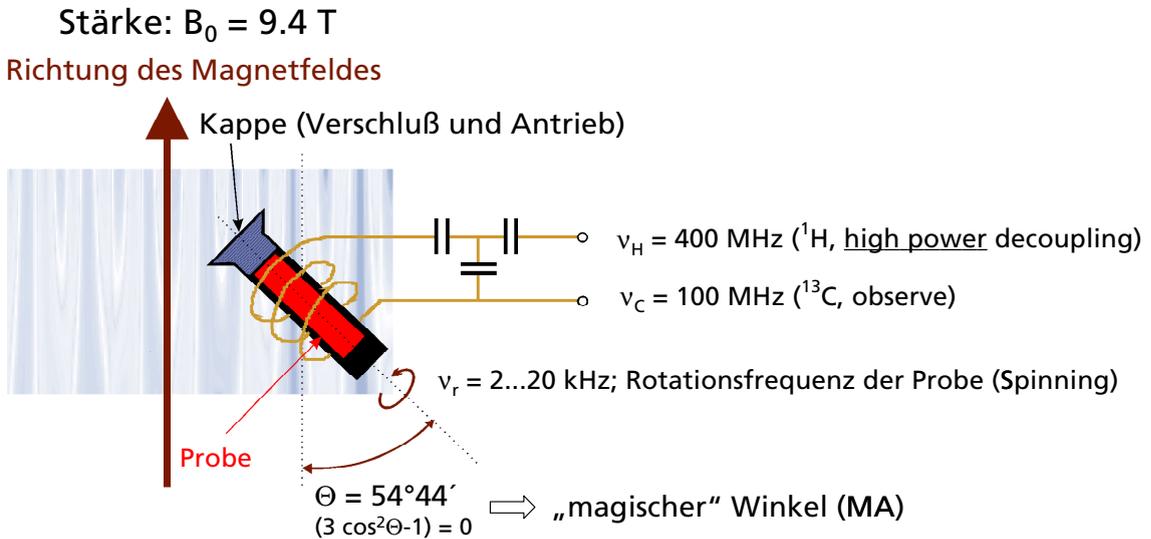


Abb. 3-8 Schematischer Aufbau der NMR-Meßanordnung.

3.4.3 Mechanische Prüfung

Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften von Bakteriencellulose in Probenlängsrichtung (Reckrichtung) erfolgte mit Hilfe einer Universalprüfmaschine Z020 der Firma Zwick unter Verwendung von Traversenwegaufnehmern und pneumatischen Spannköpfen. Die Probenbreiten betragen durchweg 2 mm. Die Dicken wurden mit Hilfe eines induktiven Wegmeßsystems auf +/- 1 μm bestimmt. Es wurde mit einer Traversengeschwindigkeit von 100 % Dehnung pro Minute geprüft, wobei Einspannlängen von 10 und 30 mm, bedingt durch die verfügbaren Probengeometrien, verwendet wurden.

4 Untersuchungen an Bakteriencellulose

4.1 Einleitung

Bestimmte Essigsäurebakterienarten mit *Acetobacter xylinum* als bekanntestem Stamm sind in der Lage, reine und hochkristalline Cellulose in Form von Nanofibrillen extrazellulär zu produzieren, die *in statu nascendi* in Form eines hochgequollenen Vlieses (99 % H₂O) an der Oberfläche eines geeigneten wäßrigen Nährmediums [72] vorliegen. Aufgrund der Möglichkeit der Kultivierung innerhalb relativ kurzer Zyklen (3-7 Tage) unter Laborbedingungen, der hohen Reinheit (keine Vergesellschaftung mit Lignin und anderen Polysacchariden), der hohen Kristallinität und der Möglichkeit der chemischen Modifizierung bei der Synthese stellt Bakteriencellulose eine geeignete Modells substanz für die Biosynthese und Strukturbildung (self assembling) der Cellulose dar [1, 73-76]. Bakteriencellulose weist darüber hinaus ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, eine hohe chemische Stabilität und gute Biokompatibilität auf, was sie unter anderem für biomedizinische Anwendungen interessant erscheinen läßt [77, 78].

Bei der Biosynthese der Bakteriencellulose sind nach Brown [79, 80] als synthetisierende Enzymkomplexe die sogenannten Terminal-Komplexe (TC's) anzusehen, die sich in linearer Anordnung als kleine Poren an der Oberfläche bzw. in der Zellmembran des Bakteriums befinden und durch die das Bakterium einige wenige Celluloseketten extrudiert. Die TC's sollten aufgrund ihrer Anordnung wesentlichen Einfluß auf die übermolekulare Struktur (Fibrillenstruktur, Kristallitabmessungen) der Cellulose haben [76, 81-83]. Die Mikro fibrillenproduktion bedingt eine Vorwärtsbewegung des Bakteriums und eine Drehbewegung um seine Längsachse [84]. Die extrudierten Mikro fibrillen als Basiseinheiten lagern sich zu Mikro fibrillenbändern zusammen. Die biochemischen Vorgänge bei der Cellulose-synthese sind komplex und z. B. in [85, 86] dargestellt.

Obwohl die Biosynthese der Bakteriencellulose bereits umfangreich untersucht wurde [87, 88], herrscht in Detailfragen weiterhin Unklarheit. Einer der kontrovers diskutierten Punkte betrifft den Zusammenhang zwischen Biopolymerisation und Kristallisation der Cellulosemakromoleküle in den frühen Stadien der Strukturbildung [73]. Umstritten ist, ob die Makromoleküle zunächst ein amorphes Netzwerk in dem hochgequollenen wäßrigen

Bakteriencellulosevlies bilden und die Kristallisation räumlich und zeitlich getrennt von der Polymerisation erfolgt [1] oder ob die Polymerisation und Kristallisation der Cellulosemakromoleküle zeitlich und räumlich eng gekoppelte Vorgänge sind [75]. In dieser Hinsicht lassen Untersuchungen zur übermolekularen Ordnung *in statu nascendi* an nie getrockneten BC-Vliesen weiterführende Informationen erwarten. In der vorliegenden Arbeit soll in Kap. 4.3.3 unter anderem mit Hilfe der hochauflösenden Synchrotronstrahlung geklärt werden, ob die BC-Mikrofibrillen in den frühen Stadien der Strukturbildung schon kristallisiert sind, ob in diesen Stadien wasserfreie Modifikationen oder Modifikationen mit intrakristallin gebundenem Wasser auftreten und was mit den morphologischen Einheiten während der Trocknung passiert.

Infolge der Trocknung von cellulosischen Materialien können sich Vorzugsorientierungen ausbilden. Bekannt ist, daß BC-Vliese, die auf einer Glasplatte getrocknet werden, eine uniplanare Orientierung aufweisen, wobei die (1-10)-Netzebenen parallel zur Probenoberfläche orientiert sind [89]. Da der kristalline Anteil und vor allem eine ausgebildete Vorzugsorientierung der Kristallite die mechanischen Eigenschaften der getrockneten Vliese beeinflusst, erscheint es interessant, eine umfassende Charakterisierung des Orientierungszustandes der Cellulosekristallite mit Hilfe von Polfiguren vorzunehmen, die die dreidimensionale Verteilung ausgewählter Netzebenen im Raum liefern. Ziel der in Kap. 4.4 zur Textur der Bakteriencellulose durchgeführten Arbeiten war es daher, die Möglichkeiten der Strukturbeeinflussung der initialfeuchten Bakteriencellulose während des Trocknungsvorganges zu untersuchen und dabei vor allem den Einfluß einer mechanischen Kraft auf die Orientierung der Cellulosekristallite näher zu beleuchten. Insbesondere soll gezeigt werden, daß der Strukturbildungsprozeß neben anderen Faktoren durch die Trocknungsbedingungen beeinflussbar ist und damit die Einstellung von speziellen Vorzugsorientierungen innerhalb bestimmter Grenzen möglich wird.

Optimal gleichsinnig ausgerichtete Mikrofibrillen der BC sollten eine experimentelle Abschätzung der maximal erreichbaren Eigenschaften ermöglichen. Um die übermolekulare Ordnung und Morphologie zu charakterisieren, wurden neben Röntgenbeugungsmethoden zur Bestimmung von Orientierung, Kristallinität und Kristallitgrößen ergänzend elektronenmikroskopische Methoden (TEM und REM) herangezogen.

4.2 Kultivierung der Bakteriencellulose

4.2.1 Standardkultivierung

Zur Kultivierung der Bakteriencellulose wurde der Bakterienstamm *Acetobacter xylinum* (NCIB 8246) eingesetzt. Die Kultivierung erfolgte als Standkultivierung (*emers*-Kultivierung) auf dem bewährten Nährmedium (NM) nach Hestrin und Schramm [72]. Die Erfahrung zeigt, daß eine sinnvolle Relation zwischen Substratvolumen und Nährlösungsfläche 2-3 ml / cm² beträgt [90]. Die Kultivierung wird daher standardmäßig in 100 ml Erlenmeyerkolben (50 ml NL + 10 ml Impflösung) bei 28 °C im Brutschrank durchgeführt. Das Nährmedium besteht aus :

- 2.0 % Glucose
- 0.5 % Pepton
- 0.5 % Hefeextrakt
- 0.68 % Na₂HPO₄
- 0.115 % Citronensäure

Die Bakteriencellulose wird in Form eines zusammenhängenden gelartigen Vlieses auf der Oberfläche der Nährlösung gebildet. Nach einer Kultivierungsdauer von 6-9 Tagen haben die gebildeten Vliese eine Dicke von 3-6 mm, werden von der Oberfläche des Nährmediums abgenommen und mehreren Reinigungsschritten unterworfen, um sie von Bakterien und anhaftenden NM-Komponenten zu reinigen:

- 24 h Wässerung in fließendem Leitungswasser
- 1 h Behandlung in 2%iger wäßriger NaOH bei 100 °C
- mehrere Stunden Wässerung
- mehrere Stunden Neutralwäsche mit verdünnter Essigsäure
- Neutralwäsche mit *aqua dest.*

Für die Voruntersuchungen (Kap. 4.3.1) und für die Synchrotronuntersuchung (Kap. 4.3.3) wurden hauptsächlich BC-Proben verwendet, die in Reagenzgläsern kultiviert worden waren. Die kleinen pfropfenartigen Proben (Pellikel) besitzen einen Durchmesser von 8-10 mm und eine Höhe von ca. 8-12 mm. Um Bakteriencelluloseproben ausreichender

Größe für die Texturuntersuchungen zu erhalten, wurden Proben mit einem Durchmesser von 4-6 cm und einer Dicke von 4-5 mm verwendet, die in Erlenmeyerkolben kultiviert worden waren. Für die geplanten Reckversuche (Kap. 4.4.2, Tab. 4-2) erfolgte die Kultivierung der BC-Vliese in rechteckigen Glasgefäßen (5.9 cm Breite x 12 cm Länge x 8 cm Höhe).

4.2.2 Zusätze zum Nährmedium

Für die Versuche der Reihe D (Kap. 4.4.2) wurden folgende Zusätze zu der oben beschriebenen Standardnährlösung gegeben (im Fall der Proben D3 und D4 wurde ein NM ohne Glucose verwendet):

D1: 0.3 % wasserlösliches niedermolekulares Xylan*

D2: 0.3 % wasserlösliches hochmolekulares Xylan*

D3: 2 % Glycerin + 0.05 % Tween 80 (Polyoxyethylensorbitanmonooleat)

D4: 2 % Glycerin + 0.1 % Tween 80

* Die wasserlöslichen Xylane wurden von Herrn Prof. W. Glasser (Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia) zur Verfügung gestellt.

4.3 Untersuchungen früher Stadien der Strukturbildung

4.3.1 WAXS-Untersuchung der Trocknung eines initialfeuchten BC-Vlieses

Bei dieser Untersuchung sollte mittels WAXS-Methodik unter Verwendung konventioneller Röntgenstrahlung die Trocknung eines hochgequollenen initialfeuchten BC-Vlieses untersucht werden. Die folgenden WAXS-Untersuchungen hatten daher den Charakter von Voruntersuchungen für die im Anschluß geplanten Messungen mittels Synchrotronstrahlung.

4.3.1.1 Experimentelles

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem Siemens D5000-Diffraktometer in symmetrischer Transmission im 2θ -Winkelbereich von $12-38^\circ$ mit einer Schrittweite $\Delta\theta = 0.2^\circ$ und einer Meßzeit von $10s / \Delta\theta$ unter Verwendung von monochromatisierter Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung (Ge(111)-Monochromator) durchgeführt (30 mA, 40 kV).

In dieser ersten Phase der Arbeiten standen als Probenmaterial nur BC-Pellikel aus der Reagenzglaszucht mit einem Durchmesser von ca. 1 cm zur Verfügung. Diese Proben wurden mittels speziell angefertigter Glasträger in die größere Öffnung des Standardprobenträgers des D5000-Diffraktometers eingepaßt. Auf diese Weise konnten die Proben ohne Verwendung weitere Hilfsmittel (Kleber, Folien) vermessen werden. Durch die Verdunstung des Wassers ändert sich während der Messung ständig das Verhältnis des Zweiphasensystems Wasser / Cellulose. Durch die Wahl der Meßparameter ist jedoch die Dauer der Einzelmessung von 22 min gegen die Gesamtmeßdauer von ca. 18-24 h klein genug, um qualitativ die jeweiligen Stadien der Trocknung zu beschreiben.

4.3.1.2 Ergebnisse

Abb. 4-1 zeigt die während der Trocknung registrierten Röntgenstreu曲ven von der initialfeuchten (A) bis zur lufttrockenen Bakteriencellulose (B). Durch den hohen Wassermassenanteil w_{H_2O} von 98-99 % der feuchten BC-Proben erfolgt eine nahezu vollständige Absorption der Primärstrahlung, so daß keine Aussage über die in diesem Zustand vorliegende Struktur der Cellulose gemacht werden kann (Streu曲ve A, Abb. 4-1). Die

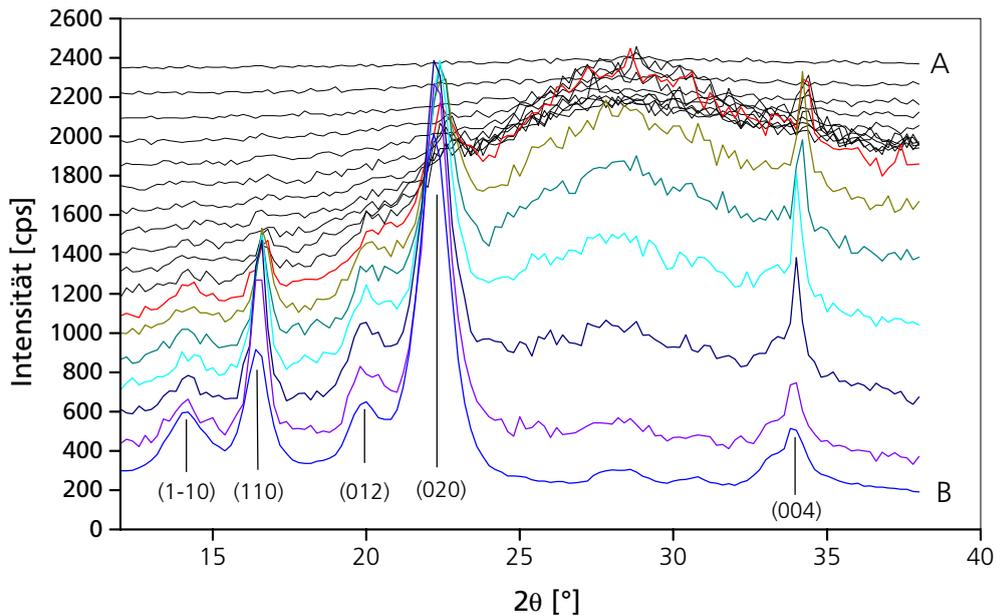


Abb. 4-1 Röntgenstreuungen einer Bakteriencellulose während der Lufttrocknung: **A** Streukurve der initialfeuchten BC-Probe mit einem Wassergehalt von 98-99 %; **B** die (gemittelte) Streukurve einer luftgetrockneten BC mit einem Restwassergehalt von 4-6 %. Aus Darstellungsgründen wurde ein Offset von $y = 90\%$ verwendet.

Verdunstung von anhaftendem Wasser bedingt zunächst nur ein Ansteigen der Streuintensitäten, bei fortschreitender Verdunstung ist die Ausbildung eines ausgeprägten amorphen Halos im 2θ -Winkelbereich von $18-53^\circ$ mit einem Maximum bei 28.5° zu beobachten. Zur Untergrundstreuung tragen neben der Wasseruntergrundstreuung der feuchten BC-Proben die amorphe Untergrundstreuung der Bakteriencellulose, instrumentelle Einflüsse und die Luftstreuung bei. Wie bei der empirischen Ermittlung der Untergrundstreuung festgestellt wurde (vgl. Kap. 4.3.2.2) sind diese Anteile für feuchte BC-Proben im Vergleich zur Untergrundstreuung des Wassers klein, so daß im folgenden im Zusammenhang mit feuchten BC-Proben bei der amorphen Untergrundstreuung vereinfachend vom Wasserhalo die Rede sein soll. Setzt man in dieser Trocknungsphase in erster Näherung eine gleichmäßige Verdunstung des anhaftenden Wassers voraus (vgl. Trocknungskurven, Abb. 4-16), läßt sich aus der Kenntnis von Anfangs- und Endwassergehalt der Proben und der Gesamttrocknungszeit jedem Diffraktogramm ein nomineller Wassergehalt zuordnen. Erste vom Wasserhalo überlagerte undeutliche Reflexe des Cellulose I-Gitters sind bei einem verdunsteten Wassergehalt von etwa 50 % bei den Reflexlagen $2\theta = 4.8^\circ, 16.7^\circ, 22.8^\circ$ und 34.4° zu erkennen (Abb. 4-2).

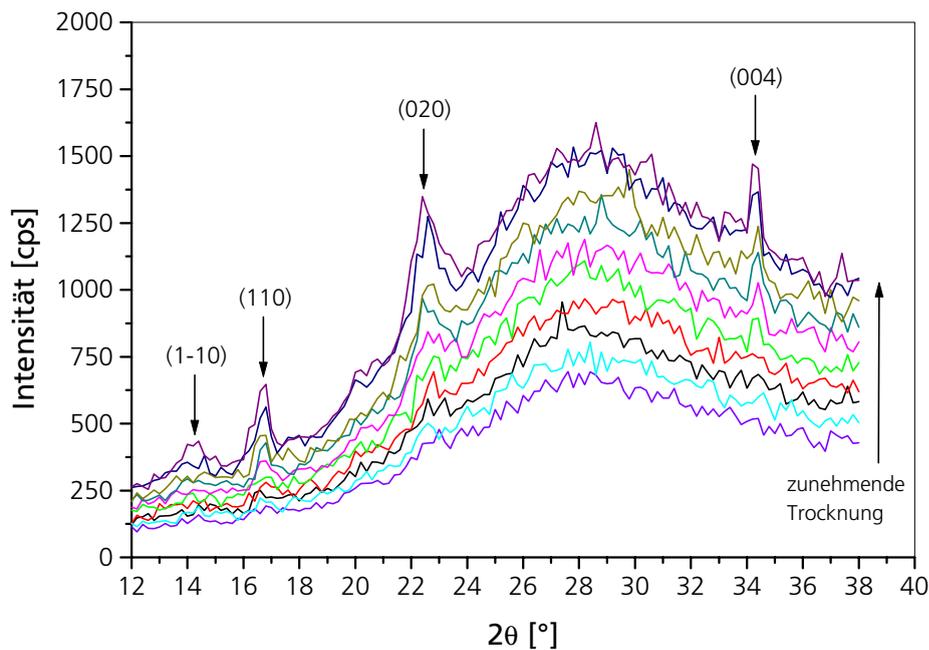


Abb. 4-2 Ausbildung des Wasserhalos und erste Hauptinterferenzen des Cellulose I-Gitters.

Deutliche Interferenzen des Cellulose I-Gitters sind mit der Ausbildung des Maximums des Wasserhalos zu beobachten. Am günstigsten sind die Röntgeninterferenzen der (1-10)- und (110)-Netzebenenscharen zu beobachten, da diese kaum vom Wasserhalo überlagert sind. Die letzte Phase der Trocknung erfolgt relativ schnell; so wird bei einer Gesamttrockenzeit von ca. 18 h das typische Diffraktogramm der Cellulose I vom Auftreten der ersten schwachen Interferenzen an in ca. 1.5-2 h ausgebildet. Dies ist an den größeren Abständen der (farblich markierten) Diffraktogramme in Abb. 4-1 zu erkennen.

Es ist wahrscheinlich, daß hierbei gebundenes Wasser in den Mikrofibrillen (siehe Modellvorstellung, Kap. 4.3.5 und Schrumpfkraftmessungen, Abb. 4-16) entzogen wird. Mit dieser Messung ist nicht festzustellen, ob in dieser Phase die Kristallisation erfolgt oder durch den verminderten Wasseranteil erst erkennbar ist. Die Verteilung der Röntgenintensitäten deutet auf eine schon im feuchten Zustand vorliegende Vorzugsorientierung der Kristallite hin. Aus dem Intensitätsverhältnis der lateralen (1-10)- und (110)-Interferenzen kann auf eine schon im feuchten Zustand vorliegende uniplanare Textur mit der (1-10)-Fläche parallel zur Probenoberfläche geschlossen werden (schwache Intensität der (1-10)-Netzebene). Die Intensität und Schärfe der Reflexe verändert sich während der Trocknung. Deutlich ist in Abb. 4-1 die abnehmende Intensität des (004)-Kettenreflexes und die des (110)- und (020)-Reflexes zu erkennen, während die Intensität des (1-10)-Reflexes zunimmt. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine veränderte Textur (verringerte

uniplanare Orientierung) zurückzuführen, die durch das unregelmäßige Zusammenschrumpfen der Probe im Probenhalter bedingt ist.

Als erstes Ergebnis hat diese Messung qualitativ das Auftreten einer kristallinen Phase in der noch feuchten Bakteriencellulose gezeigt. Aufgrund der Reflexlagen wurde die kristalline Phase dem Cellulose I-Gitter zugeordnet.

4.3.2 WAXS-Untersuchung einer BC-Probe mit variiertem Wassergehalt

4.3.2.1 Experimentelles

Um diese ersten qualitativ gewonnenen Ergebnisse zu quantifizieren, wurde von einem runden, flächigen BC-Vlies (Kultivierung im Erlenmeyerkolben) mit Hilfe einer Stempel- presse ein Anteil von ca. 50 % Wasser vorsichtig abgepreßt, der – wie aus vorhergehender Untersuchung ermittelt – die Röntgenstrahlung vollständig absorbiert. Diese Probe wurde anschließend zwischen zwei PET-Folien (Polyethylenterephthalat) mit Silicon im Probenträger luftdicht abgeschlossen und am D5000 in senkrechter Transmission vermessen (Schrittweite $\Delta\theta = 0.1^\circ$, Meßzeit von 60s / $\Delta\theta$, sonst vgl. Kap. 4.3.1.1). Nach der Messung wurde die Probe an der Luft weitergetrocknet, der Wasserverlust durch Wägen ermittelt und anschließend wieder unter Luftabschluß am D5000 vermessen. Dieser Vorgang wurde bis zur Trocknung der Probe wiederholt. Durch Wägen des Probenträgers vor und nach der Messung wurde ein etwaiger Wasserverlust kontrolliert. Zur Korrektur wurde eine Parasitärstreukurve des Probenträgers mit den beiden PET-Folien aufgenommen. Um den Wasserhalo korrigieren zu können, wurden Wasserstreukurven in Proben- trägern verschiedener Dicke aufgenommen. Zur Korrektur der Absorption wurde Eich- meßwerte des Probenträgers mit und ohne Probe gegen einen isotropen Standard aus Polyethylen (PE) (vgl. auch Kap. 3.1.3.3) gemessen.

4.3.2.2 Auswertung und Ergebnisse

Die Abb. 4-3 zeigt die auf Absorption und Polarisation korrigierten Streukurven einer Standard-Bakteriencellulose in verschiedenen Feuchtigkeitsstadien.

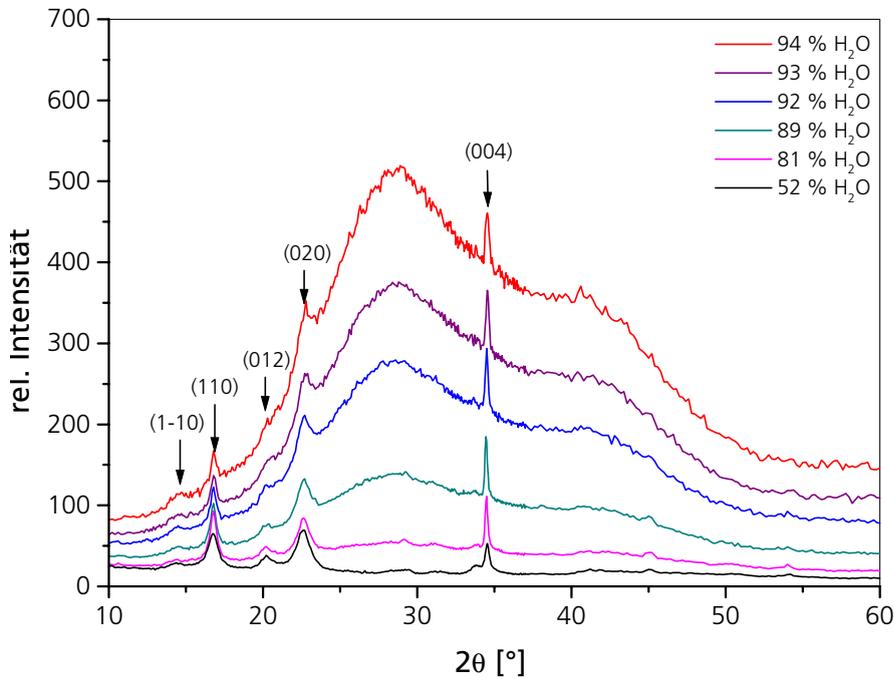


Abb. 4-3 Röntgenstreukurven einer BC-Probe in unterschiedlichen Feuchtigkeitsstadien.

Die Untergrundkorrektur

Der Untergrund setzt sich aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen: dem Wasserhalt und der parasitären Untergrundstreuung, in die die Parasitärstreuung der verwendeten PET-Folien, die Luftstreuung und instrumentelle Einflüsse eingehen. Um den Untergrund zu korrigieren, wurden die Parasitärstreckurve $f(p)$ und die Wasseruntergrundstreckurve $f(w)$ zu einer Untergrundfunktion $f(u)$ nach Gl. 9 addiert:

$$\text{Gl. 9} \quad f(u) = x \cdot f(p) + y \cdot f(w),$$

wobei die jeweiligen Anteile x und y empirisch durch Anpassung der Untergrundkurve $f(u)$ an ausgewählte Stützpunkte (Bereiche ohne kristalline Cellulose-Interferenzen) ermittelt wurden. Die zur Anpassung der Kurve verwendeten Parameter x und y haben dabei keine konkrete physikalische Bedeutung, sondern dienen lediglich dazu, die verschiedenen Streuanteile des Untergrundes in den unterschiedlichen Feuchtigkeitsstadien unterschied-

lich stark zu wichten, um eine möglichst optimale Anpassung an die Meßkurve zu erreichen. Die Abb. 4-4 zeigt als Beispiel eine BC-Meßkurve, die Wasseruntergrundstreuung, die Parasitärstreuung eines leeren Probenträgers mit zwei PET-Folien sowie eine an die BC-Meßkurve angepaßte Gesamtuntergrundstreuung.

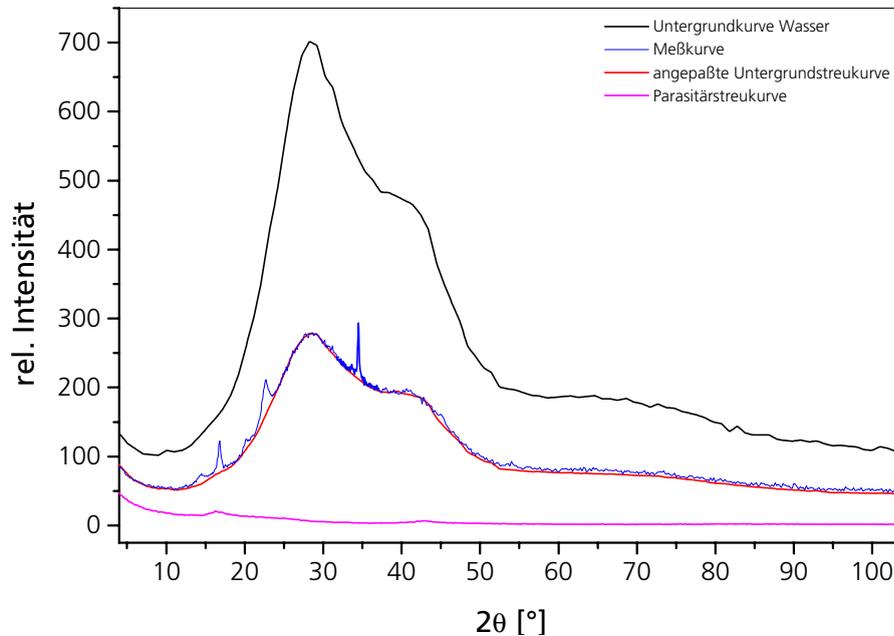


Abb. 4-4 Anpassung der Untergrundkurve an die Meßkurve.

Die korrigierten Streukurven der feuchten BC-Proben zeigt Abb. 4-5. Die Prozentangaben bezeichnen den in den Proben noch enthaltenen Wassermassenanteil w_{H_2O} . Die Streudiagramme zeigen eine schon im feuchten Stadium angedeutete uniplanare Orientierung der (1-10)-Netzebenen, die mit zunehmender Trocknung anwächst (Abnahme der Intensität des (1-10)-Reflexes, Zunahme der Intensität der (110)-Interferenz). Die uniplanare Orientierung ist – soweit sie sich aus der Intensitätsverteilung der Reflexe abschätzen läßt – auch wesentlich schärfer und ausgeprägter als die in Abb. 4-1 untersuchte BC-Probe. Hier zeigt sich ein Einfluß von Probenform (flächiges rundes Vlies versus pfropfenförmige Probe), Probenbehandlung (abgepreßt – unabgepreßt) und Präparationstechnik (zwischen Folien präpariert – frei trocknend) schon im feuchten Stadium auf die Ausbildung der Textur.

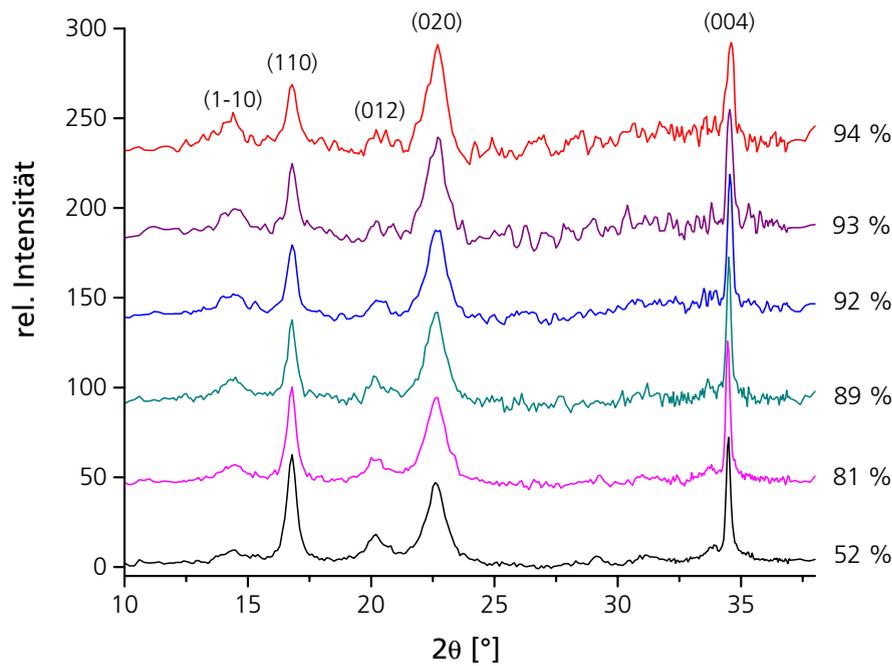


Abb. 4-5 Korrigierte Streukurven einer BC-Probe in verschiedenen Feuchtigkeitsstadien. Aus Darstellungsgründen wurde ein Offset von $\gamma = 75\%$ gewählt.

Aus den Halbwertsbreiten der Röntgeninterferenzen wurden nach der in Kap. 3.2.2 beschriebenen Scherrergleichung (Gl. 8) die Kristallitgrößen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-1 zusammengestellt.

Tab. 4-1 Kristallitgrößen D_{hkl} feuchter Bakteriencellulose mit unterschiedlichem Wassergehalt

| Massenanteil w_{H_2O} | Kristallitgrößen | | | |
|-------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| | $D_{(1-10)}$ | $D_{(110)}$ | $D_{(020)}$ | $D_{(004)}$ |
| [%] | [nm] | [nm] | [nm] | [nm] |
| <6* | – | 9.4* | 8.4* | 32.1* |
| 52 | – | 16.3 | 8.5 | 41.1 |
| 81 | 5.0 | 18.9 | 8.3 | 40.5 |
| 89 | 5.5 | 18.3 | 8.9 | 39.6 |
| 92 | 5.0 | 16.6 | 8.8 | 31.9 |
| 93 | 6.0 | 17.1 | 8.8 | 27.9 |
| 94 | 5.1 | 15.7 | 9.0 | 20.8 |

*Probe B1 (Trocknung Glasplatte, Kap. 4.5.3) zu Vergleichszwecken, lineare Kristallitgrößen der Richtung M und T gemittelt.

Die Diskussion der Kristallitgrößen erfolgt zusammen mit den Ergebnissen der Synchrotronmessung in Kap. 4.3.3.4.

4.3.3 Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung

4.3.3.1 Einleitung

Hochenergetische Synchrotronstrahlung zeichnet sich durch eine sehr hohe Brillanz und Intensität aus, die eine wesentlich schnellere Datensammlung als mit einer herkömmlichen Cu-Röntgenröhre ermöglicht und als Ergebnis höher aufgelöste Daten liefert.

Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung sollten daher die frühen Stadien der Kristallitbildung an feuchten hochgequollenen Bakteriencelluloseproben sowie die Strukturbildung und die Änderung der übermolekularen Struktur infolge der Lufttrocknung untersucht werden. Die experimentellen Bedingungen und die Gerätegeometrie der Polymermeßstrecke A2 am Desy / Hasylab (Hamburg) wurden in Kap. 3.3 beschrieben.

4.3.3.2 Probenbehandlung und Präparation

I. Lufttrocknung

Von einigen BC-Proben (Kultivierung unter Standardbedingungen, siehe Kap. 4.2) wurde der gesamte Trocknungsprozeß vom initialfeuchten, hochgequollenen Vlies bis zur lufttrockenen Bakteriencellulose aufgenommen. Einige der (größeren) feuchten BC-Proben wurden an Klemmen befestigt und mit ihrer Oberfläche senkrecht in den Strahl gehängt (Verdunstung des Wassers und Schrumpfung in alle Richtungen möglich); andere (kleinere pfpfenartige) Proben wurden in die Öffnungen geeigneter Glasträger geklemmt, diese ebenfalls senkrecht in den Strahl gehängt und in senkrechter Transmission vermessen.

II. Abpreßreihe

Einigen initialfeuchten BC-Proben wurde schrittweise ein steigender Anteil Wasser durch vorsichtiges Abpressen in einer Stempelpresse abgedrückt, diese anschließend in einem speziellen Probenträger (siehe Modellsystem) zwischen zwei Folien luftdicht abgeschlossen und in senkrechter Transmission vermessen.

III. Initialfeuchte Proben

Messung einiger initialfeuchter, hochgequollener BC-Vliese, denen kein Wasser durch Verdunstung oder Abpressen entzogen wurde und die mit erheblich verlängerten Belichtungszeiten vermessen wurden.

IV. Modellsystem/Realsystem

Um die Streukurven von feuchter Bakteriencellulose (Realsystem) sowie trockener Bakteriencellulose und Wasser entsprechender Anteile (Modellsystem) zu vermessen, wurde ein spezieller Probenträger für den Transmissionsbetrieb entwickelt, der die wahlweise Aufnahme feuchter, hochgequollener BC-Proben unterschiedlicher Dicke oder trockener BC-Proben und Wasser entsprechender Anteile in getrennten Kammern gestattet.

4.3.3.3 Auswertung und Ergebnisse

Die vom Imageplate-System registrierten Beugungsintensitäten wurden mit einem Scanner ausgelesen. Als Ergebnis werden digitale Debye-Scherrer Beugungsphotos erhalten. Den prinzipiellen Gang der Auswertung zeigt exemplarisch Abb. 4-6 an einer BC-Probe der Abpreßreihe II.

Mit Hilfe geeigneter Software (ImageQuant Version 3.3 von Molecular Dynamics) wurden Schnitte durch die Debye-Scherrer Aufnahmen (Abb. 4-6, Bild A) gelegt und als ASCII-Datensätze gesichert, so daß sie weiter ausgewertet werden konnten. Diagramm B zeigt den horizontalen Schnitt durch ein Debye-Scherrer Photo (schwarze Streukurve) und die nach Gl. 10 auf unterschiedliche Belichtungszeiten und die Schwankungen des Ionenstroms korrigierte Streukurve (rot).

$$\text{Gl. 10} \quad I_{\text{cor}} = I_{\text{exp}} / (t \cdot I_s)$$

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| I_{cor} | korrigierte Intensität |
| I_{exp} | unkorrigierte registrierte Intensität |
| t | Belichtungszeit [min] |
| I_s | Ionenstrom |

Auf der Abszisse erhält man durch das Scannen Bildpixelwerte, die bei bekannter Pixelgröße (1Pixel = 176 μm) und errechnetem Abstand zwischen der Beugungsebene und der Filmebene (über den (111)-Reflex des Eichmittels Si bei $2\theta = 27.678^\circ$ für $\lambda = 0.15 \text{ nm}$) in 2θ -Winkelwerte umgerechnet werden können. Über die Si-Peaks wird der 2θ -Nullpunkt der Abszisse bestimmt und beide Seiten des Kegelschnittes derart übereinandergelegt, daß die Streudiagramme gemittelt werden können (Abb. 4-6, Diagramm C).

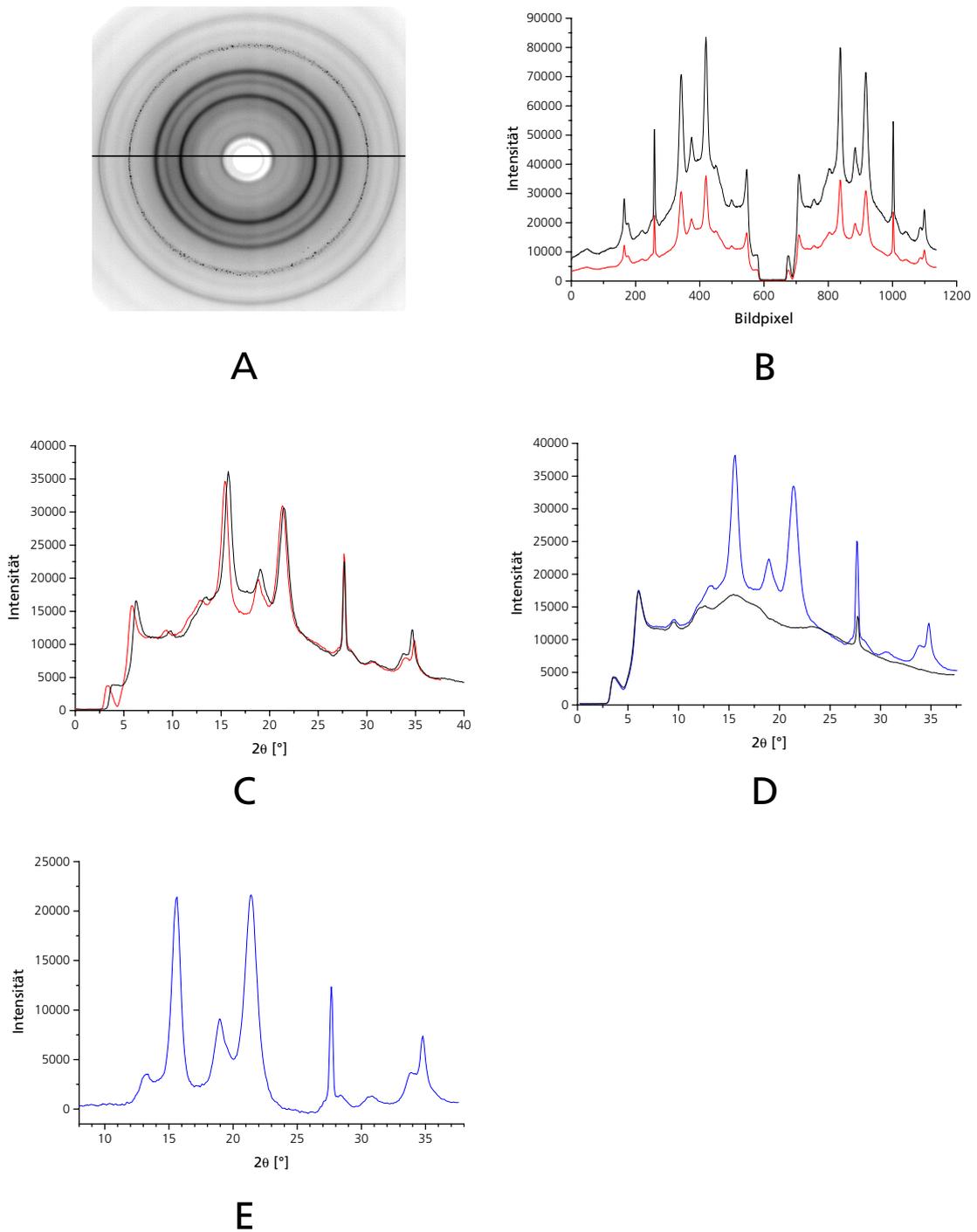


Abb. 4-6 Prinzipieller Gang der Korrekturen (A-E), um korrigierte Röntgenstreuksurven aus den Bilddaten zu erhalten (**A** Debye-Scherrer Aufnahme; **B** äquatorialer Schnitt durch A: unkorrigierte Streuksurve (schwarz) und auf Belichtungszeit und Ionenstrom korrigierte Streuksurve (rot); **C** Umrechnung der Pixelwerte in 2θ -Winkelwerte und Übereinanderlegen beider Seiten des Scans; **D** auf Absorption korrigierte Streuksurve (blau) und empirisch angepaßte Untergrundfunktion; **E** Streudiagramm nach Durchführung aller Korrekturen).

Die Korrektur des Streuuntergrundes ist aufgrund des Zweiphasensystems Cellulose / Wasser, des variierten Wassermassenanteils und der dadurch bedingten unterschiedlich stark ausgeprägten Anteile parasitärer Streustrahlung verschiedener Quellen (Wasserhalo, amorpher Streuuntergrund der Cellulose, Parasitärstrahlung der verwendeten Folien) komplex und erforderte empirische Anpassungen.

Die Streukurven wurden zunächst auf Absorption für den Fall der senkrechten Transmission [64] für $2\theta > 0^\circ$ nach Gl. 11 korrigiert.

$$\text{Gl. 11} \quad \frac{I_{0^\circ}}{I_{2\theta}} = \frac{\mu t(1 - \sec 2\theta)}{\exp[\mu t(1 - \sec 2\theta)] - 1}$$

I_{0° gebeugte Intensität pro Einheitsvolumen der Probe beim Winkel 0° mit Absorption

$I_{2\theta}$ gebeugte Intensität pro Einheitsvolumen der Probe beim Winkel 2θ mit Absorption

μ linearer Absorptionskoeffizient

t Dicke der Probe [cm]

Die linearen Absorptionskoeffizienten μ wurden rechnerisch nach Gl. 12 ermittelt:

$$\text{Gl. 12} \quad \mu = \rho \sum c_i (\mu / \rho)_i$$

ρ Dichte der Substanz [g / cm³]

$(\mu/\rho)_i$ Massenabsorptionskoeffizient (tabelliert in [91])

c_i Massenkonzentration des Elementes i in der betrachteten Substanz

Für Cellulose I wurde mit einer mittleren Dichte ($\rho_{\text{amorph}} + \rho_{\text{kristallin}}$) von 1.553 g/cm³ gerechnet. Die Streukurven aller feuchter BC-Proben sowie der Wasserleeraufnahmen wurden nach Gl. 11 korrigiert. Bei den Leeraufnahmen konnte die Absorption der Deckfolien vernachlässigt werden. Zur Korrektur der Untergrundstreuung wurden Leeraufnahmen für die verschiedenen präparativen Bedingungen gemacht (Probendicke, Verwendung von Folien etc.). Die Anpassung erfolgte nach der in Kap. 4.3.1.2 beschriebenen Methode (Abb. 4-6, Diagramm D, schwarze Kurve).

Die korrigierten Streukurven der feuchten BC-Proben zeigt Diagramm E in Abb. 4-6. Nach Durchführung dieser Korrekturen konnte mit Hilfe des Programms WAXS7 unter Verwendung der Scherrer-Gleichung (Gl. 8) die Kristallitgrößen bestimmt werden.

1. Lufttrocknung

Die Abb. 4-7 zeigt den gesamten Trocknungsvorgang einer Bakteriencelluloseprobe (Lufttrocknung einer Standard-BC unter Normalbedingungen, Pellicel, ca. 15 mm dick) Die dargestellten Streukurven sind lediglich hinsichtlich Ionenstrom und Belichtungszeit (Gl. 10) korrigierte horizontale Schnitte durch die aufgenommenen Debye-Scherrer-Diagramme, um den Einfluß des abnehmenden Wassergehalts während der Trocknung auf die Streukurven darzustellen.

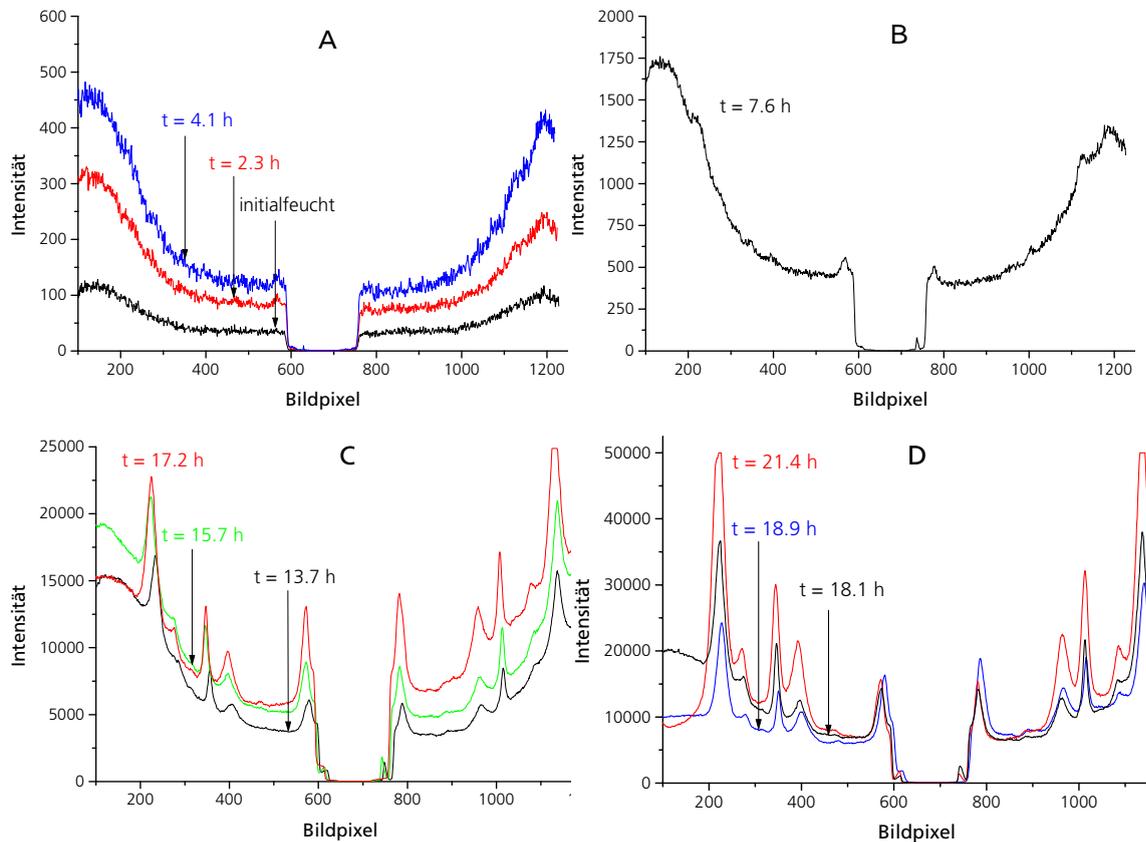


Abb. 4-7 Synchrotronstreukurven der Trocknung einer initialfeuchten Bakteriencellulose.

Wie in Diagramm A der Abb. 4-7 zu erkennen, absorbiert der hohe Wasseranteil der initialfeuchten Probe zunächst nahezu vollständig die Primärintensität des Röntgenstrahls.

Nach einer Trocknungszeit von etwa 2-4 h (in Abhängigkeit von der Probendicke) ist ein Ansteigen der Wasseruntergrundstreuung (Wasserhalo) zu erkennen. Mit der Ausbildung des Maximums des Wasserhalos sind nach ca. 8 h Trocknung als Überlagerungen erstmals Röntgeninterferenzen der Netzebenen (110), (020) des Kristallgitters der Cellulose I zu beobachten (Abb. 4-7, Bild B). Bei weiterer Trocknung sind nach ca. 14 h die Interferenzen der (1-10)-Netzebenen-schar und die des intensitätsschwächeren (012) Reflexes zu erkennen (Abb. 4-7, Bild C). Es deutet sich hier bereits eine Abnahme der uniplanaren Orientierung aufgrund des veränderten Intensitätsverhältnisses (1-10)/(110) an. Diagramm D der Abb. 4-7 gibt die Phase der Trocknung wieder, in der sehr schnell das verbliebene Restwasser entweicht, die Reflexintensitäten stark ansteigen und die uniplanare Orientierung weiter abnimmt. In Bild D der Abb. 4-7 ($t = 21.4$ h) ist das Streudiagramm der lufttrockenen BC-Probe dargestellt.

II. Abpreßreihe

Die Debye-Scherrer Aufnahmen einer Reihe initialfeuchter BC-Proben, denen schrittweise ein steigender Anteil Wasser abgepreßt wurde (Abpreßreihe, vgl. Kap. 4.3.3.2) zeigt Abb. 4-8 am Beispiel dreier BC-Proben mit einem Wassermassenanteil $w_{\text{H}_2\text{O}}$ von 93, 79 und 19 %.

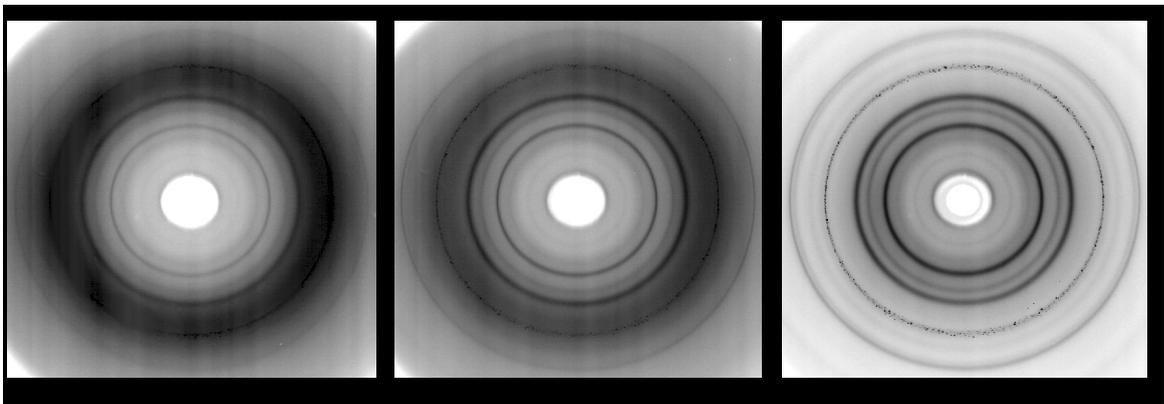


Abb. 4-8 Beugungsaufnahmen von BC-Proben mit unterschiedlichem Wassermassenanteil $w_{\text{H}_2\text{O}}$. Bild links: $w_{\text{H}_2\text{O}} = 93$ %; Bild Mitte: $w_{\text{H}_2\text{O}} = 79$ %; Bild rechts $w_{\text{H}_2\text{O}} = 19$ %.

Die gemittelten und auf Untergrund und Absorption korrigierten Streukurven der vollständigen Abpreßreihe von BC-Proben mit einem Wassermassenanteil von 19-98 % zeigt Abb. 4-9.

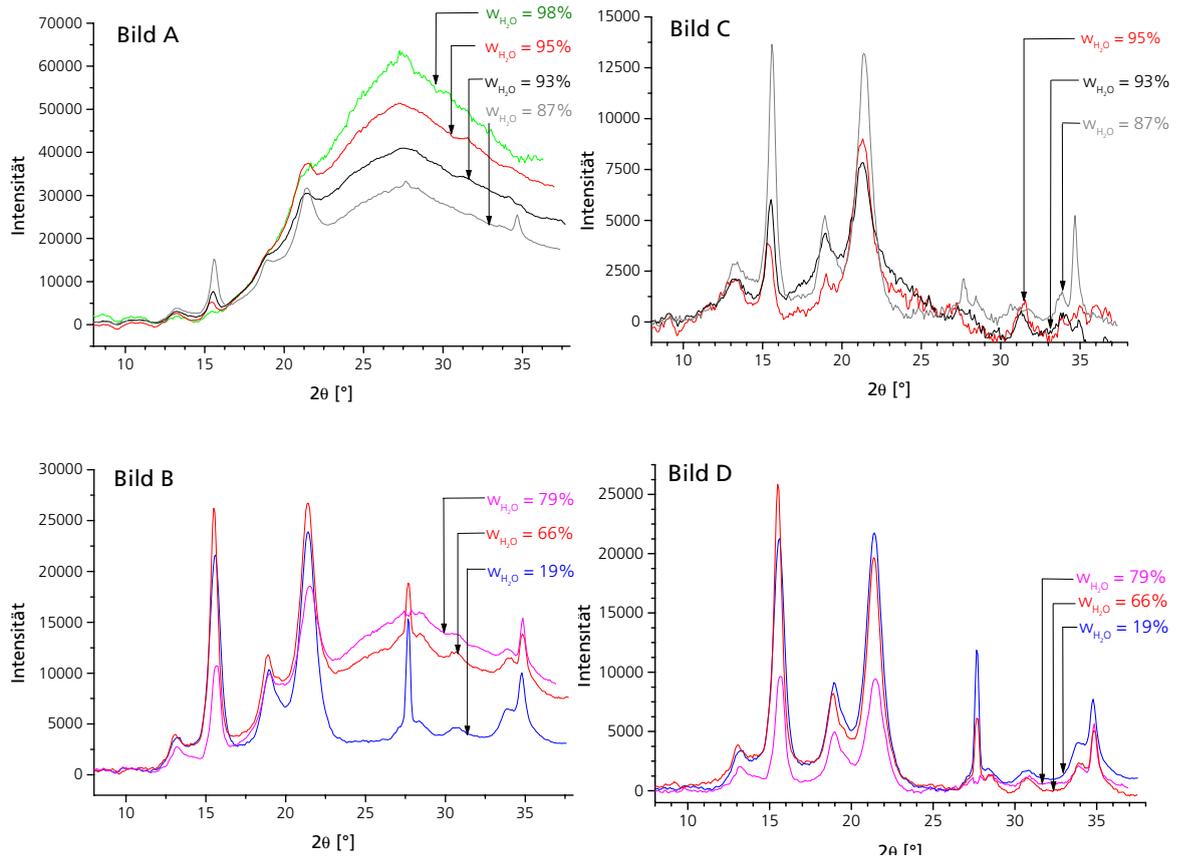


Abb. 4-9 Streukurven der Abpreßreihe (II) von Bakteriencellulose mit unterschiedlichem Wassermassenanteil w_{H_2O} . Die Bilder A und B zeigen die Streukurven nach Korrektur auf Absorption und Untergrund, die Bilder C und D die korrigierten Streukurven nach Abzug des Wasserstreununtergrundes.

Aus den Halbwertsbreiten (HWB) der Hauptreflexe der Cellulose wurden Kristallitgrößen für die verschiedenen Feuchtigkeitszustände bestimmt, wobei die Werte für den höchsten Wassergehalt aufgrund der schwachen Reflexe relativ unsicher sind. Abb. 4-10 zeigt die Änderung der Kristallitgrößen der Abpreßreihe entlang bestimmter Haupttrichtungen im Kristall in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

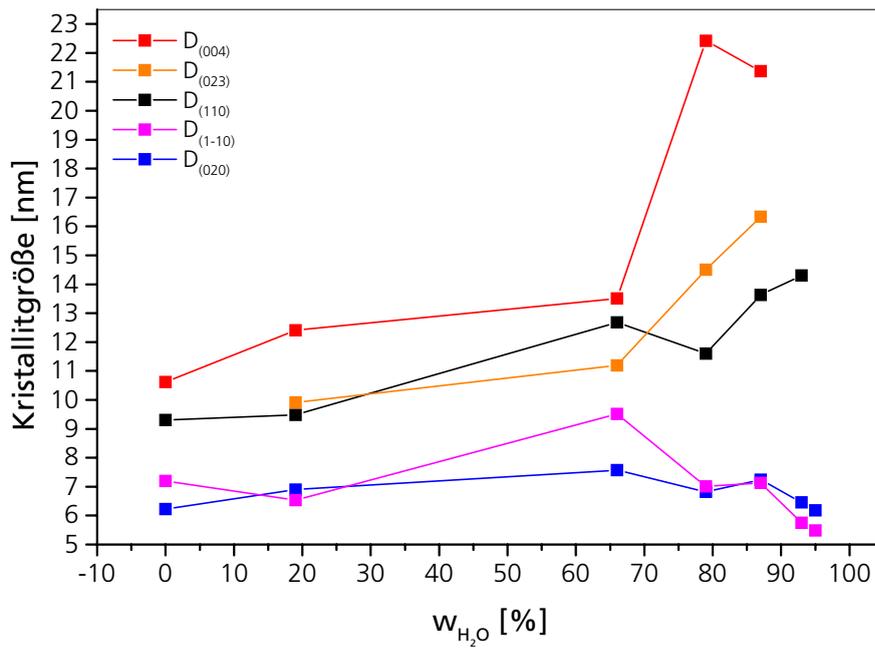


Abb. 4-10 Kristallitgrößen D_{hkl} von Bakteriencellulose der Abpreßreihe II in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

III. Initialfeuchte Proben

Die Ergebnisse der ersten beiden Versuchsreihen (Lufttrocknung und Abpreßreihe) zeigen das Vorhandensein von Cellulose I-Kristalliten bei Proben, denen ein gewisser Anteil des Wassers durch Abdrücken oder Verdunstung an Luft entzogen wurde. Zur Untersuchung der Frage, ob im initialfeuchten Stadium die Kristallisation schon vollständig erfolgt ist, wurden wäßrige hochgequollene BC-Proben ohne zusätzlichen Wasserentzug mit wesentlich erhöhten Belichtungszeiten (bis zu 40 min gegenüber der üblichen Belichtungszeit von 3-5 min) vermessen. Trotz der meist überbelichteten Aufnahmen konnten in einigen Fällen mit Hilfe digitaler Bildbearbeitung (Photoshop 4.0 von Adobe) schwache Interferenzen der Hauptreflexe (1-10), (110) und (020) des Cellulose I-Gitters detektiert werden (Abb. 4-11).

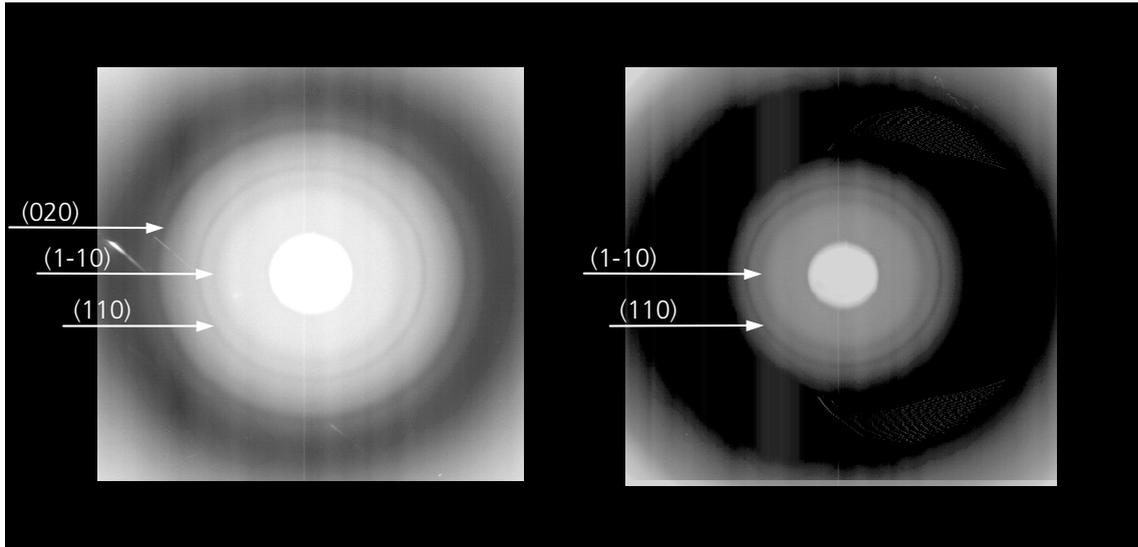


Abb. 4-11 Initialfeuchte Bakteriencellulose mit Interferenzen des Cellulose I-Gitters. Links: deutlich erkennbare (020)- und (110)-Interferenzen, unscharfe (1-10)-Interferenz. Rechts: intensitätsstärkere (110)- und intensitätsschwache (1-10)-Interferenz.

IV. Vergleich Modell-Realsystem

Die Streukurve einer feuchten BC-Probe (Realsystem) wurde mit der eines Modellsystems verglichen. Die Modellprobe besteht aus einer Schicht getrockneter Bakteriencellulose, die ohne Massenverlust an Cellulose durch Trocknung einer initialfeuchten Probe erhalten wurde, und einer Wasserschicht, die dem Wassergehalt der realen Probe entspricht.

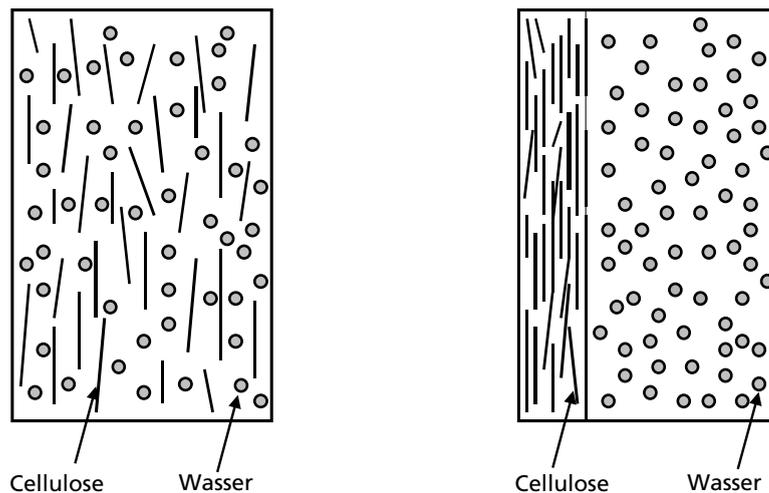


Abb. 4-12 Schematische Zeichnung der realen feuchten BC-Probe (links) und des geschichteten Modellsystems (rechts).

Die Abb. 4-13 zeigt die Streukurven der getrockneten Probe, der feuchten BC-Probe und des adäquat geschichteten Modellsystems aus getrockneter Cellulose und Wasser. Die Streukurve der getrockneten Bakteriencellulose zeigt den hohen kristallinen Zustand der Probe. Bei einem Vergleich von Real- und Modellsystem ist zu erkennen, daß die Untergrundintensitäten der Streukurven beider Systeme nahezu übereinander liegen, was eine gute Simulation bestätigt. Im feuchten Realsystem sind die Intensitäten der (1-10)-, (110)- und (020)-Reflexe deutlich zu erkennen, wohingegen das Modellsystem kaum entsprechende Intensitäten zeigt. Diese Tatsache kann als ein Zeichen für eine im feuchten Zustand eher höher geordnete Struktur der Cellulose interpretiert werden.

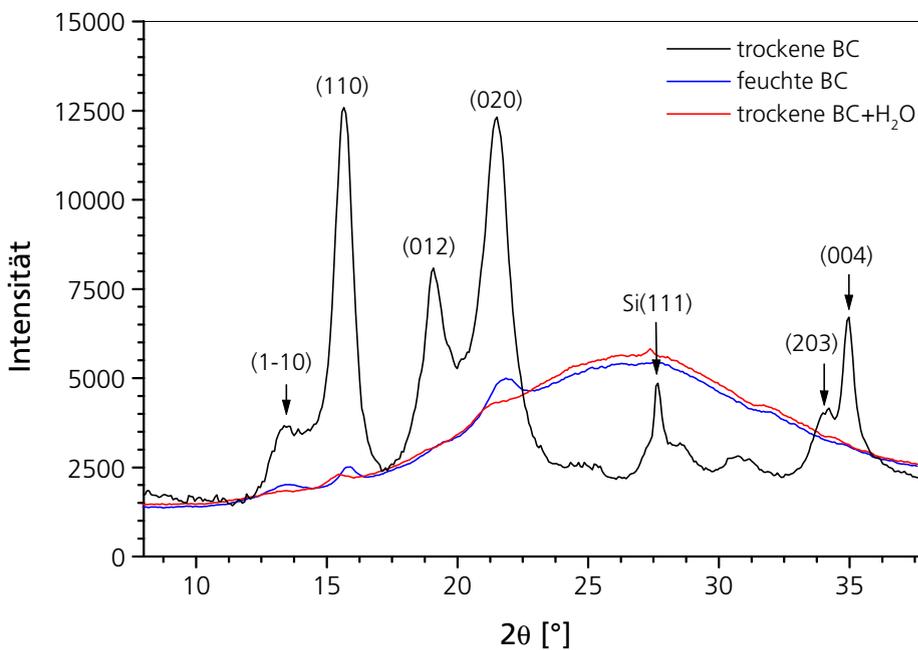


Abb. 4-13 Vergleich der Streukurven des Real- und Modellsystems.

4.3.3.4 Diskussion

Die Streukurven der untersuchten Proben aller Reihen zeigen klar die charakteristischen Interferenzen des Cellulose I-Gitters (d. h. kein intrakristallines Wasser), wobei die Reihe I den zeitlichen Verlauf der Trocknung, die Reihe II hingegen genauer den Einfluß eines zunehmenden Wasserentzuges der feuchten BC-Proben auf die übermolekulare Struktur wiedergibt. Durch einen Vergleich zwischen realen BC-Proben und einem adäquat geschichteten Modellsystem konnte ein Hinweis auf eine im feuchten Zustand vorliegende höhere Ordnung gefunden werden. Die Kristallitgrößen ändern sich während des

Trocknungsvorganges, d. h. die übermolekulare Ordnung der Cellulose wird infolge Trocknung verringert.

Die deutlichen Unterschiede der Intensitäten des (1-10) und des (110)-Reflexes der Streukurve einer Probe mit einem Wassermassenanteil von $w_{\text{H}_2\text{O}} = 87\%$ der Reihe II (Abb. 4-9) deuten auf eine schon in diesem Stadium vorliegende uniplanare Kristallitorientierung hin. Mit sinkendem Wassergehalt nimmt die Intensität des (110)-Reflexes zu, wohingegen die Intensität des (1-10)-Reflexes annähernd konstant bleibt, was auf eine zunehmende Qualität der uniplanaren Orientierung der Kristallite hinweist. Bei einem Wassermassenanteil von $w_{\text{H}_2\text{O}} = 66\%$ erreicht diese ein Maximum und nimmt bei weiterem Wasserentzug wieder ab (vgl. Streukurve $w_{\text{H}_2\text{O}} = 19\%$, Abb. 4-9).

Die Intensitäten der Hauptinterferenzen werden mit zunehmendem Wassergehalt von dem ansteigenden amorphen Halo im 2θ -Winkelbereich von $17-35^\circ$ überlagert. Bei einem Wassergehalt von 95% sind die Interferenzen reduziert, aber noch klar erkennbar. Die Messungen an hochgequollenen unabgepreßten Proben (Reihe III) zeigen, daß auch im initialfeuchten Stadium Cellulose I-Kristallite vorhanden sind. Auch hier ist die (110)-Interferenz schärfer und stärker ausgebildet, wohingegen die (1-10)-Interferenz schwach und verwaschen erscheint.

Die Kristallitgrößen D_{hkl} , die die minimalen durchschnittlichen Größen senkrecht zur Netzebene der ausgewerteten Interferenz darstellen, sind in Abb. 4-10 in Abhängigkeit vom Wassergehalt aufgetragen. Wie erwartet, besitzen die Kristallite entlang der Kettenrichtung, die aus dem (004)-Reflex bestimmt wurden, die größten Dimensionen. Trotz einiger methodischer Unsicherheiten, die sich aus den schwachen Interferenzen der Netzebenen-scharen im feuchten Zustand und der Problematik des korrekten Untergrundabzugs ergeben, kann für die Interferenz (004) auf eine Abnahme der Kristallitgrößen mit abnehmendem Wassergehalt geschlossen werden. Auch die (203)-Netzebene, die mit der (004)-Netzebene den Normalenwinkel $\delta = 40.5^\circ$ einschließt, läßt eine Abnahme der Kristallitgrößen mit zunehmendem Wasserentzug erkennen. Die lateralen Kristallitgrößen der (1-10)- und (110)-Interferenzen, die annähernd senkrecht zueinander liegen ($\delta = 92.2^\circ$) sind klar verschieden. Die (110)-Netzebene, die senkrecht zur (004)-Fläche steht, zeigt wie die (004)- und (203)-Interferenzen eine Tendenz zu kleineren Kristallitgrößen mit abnehmendem Wassergehalt – wenn auch schwächer ausgebildet – wohingegen die Reflexe (020) und (1-10) unter Berücksichtigung der Fehler nahezu konstant bleiben.

Die Kristallitgrößenbestimmung an einer feuchten BC-Probe mittels WAXS (Kap. 4.3.2) liefern für die (1-10) und (020)-Flächen unter Berücksichtigung der Fehler vergleichbare

4.3.4 Ergänzende Untersuchungen mittels TEM und NMR

Innerhalb der Arbeitsgruppe erfolgten weiterhin Untersuchungen zur Morphologie von initialfeuchter Bakteriencellulose mittels TEM sowie zur übermolekularen Ordnung und zur Zusammensetzung der kristallinen Phasen (I_α , I_β) mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR [92]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden kurz referiert werden, weil sie für das Gesamtverständnis der Strukturbildung und insbesondere für die Aufstellung eines Modells der Mikrofibrillarstruktur von wesentlicher Bedeutung sind.

TEM-Ergebnisse

Um die fibrilläre Morphologie zu untersuchen, wurden die TEM-Aufnahmen (Philips TEM CM 200, Messungen bei 120 und 200 kV) einer luftgetrockneten BC-Probe und die eines nie getrockneten BC-Vlieses (Gefriertrocknung) verglichen. Die getrocknete BC-Probe weisen das typische Netzwerk der Mikrofibrillarbänder mit lateralen Dimensionen im Bereich von 40-100 nm auf. Die flachen Fibrillarbänder bestehen ihrerseits aus Untereinheiten, lassen klar ein Verdrillen entlang ihrer Längsachse erkennen und sind vorzugsweise parallel zur Probenoberfläche orientiert (planare Orientierung). Vorzugsorientierungen der Bänder in der Vliesebene sind nicht zu beobachten.

Die nie getrocknete Probe besitzt ebenfalls eine Mikrofibrillarstruktur, obwohl das Netzwerk weniger dicht im Vergleich zu der getrockneten Probe ist. Die Mikrofibrillarbänder erscheinen gequollen, ihre lateralen Dimensionen liegen im Bereich von 70-145 nm.

NMR-Ergebnisse

Die NMR-Spektren einer nie getrockneten BC-Probe und der entsprechenden getrockneten Probe zeigen – wie schon die Röntgenbeugungsuntersuchungen – in beiden Fällen die Existenz der kristallinen Phase Cellulose I, wobei die Schärfe und Auflösung des NMR-Spektrums im Fall der nie getrockneten BC-Probe höher ist, was auf einen höheren Grad konformationeller Ordnung der Bakteriencellulose im feuchten Zustand hindeutet.

Aus dem C(1)-Peak des NMR-Spektrums der nie getrockneten Probe kann qualitativ abgeleitet werden, daß die I_α -Modifikation vorherrscht. Das I_β -Signal, das typischerweise aus zwei symmetrischen Peaks besteht, ist im vorliegenden Fall asymmetrisch und kann erst bei Verwendung einer zusätzlichen vierten Komponenten I_x mit Hilfe von vier Lorentzfunktionen angepaßt werden. Es erscheint wahrscheinlich, daß die vierte Komponente auf eine spezielle Wechselwirkung der Celluloseketten an den Kristallitoberflächen mit ange-

lagerten Wassermolekülen zurückzuführen ist. Auch sind Wechselwirkungen mit nicht-kristallinen komplett hydratisierten Celluloseketten-Segmenten nicht auszuschließen. Die Idee einer spezifischen Cellulose-Wasserwechselwirkung wird durch die Tatsache unterstützt, daß beim Trocknungsvorgang der I_x -Anteil abnimmt.

Bei der nie getrockneten wie auch der luftgetrockneten BC-Probe dominiert der I_α -Anteil. Die I_x -Phase nimmt von 46 auf 27 % als Resultat der Trocknung ab. Das Verhältnis der separierten kristallinen Komponenten I_α / I_β beträgt 80 / 20 und ändert sich während der Trocknung in erster Näherung nicht.

4.3.5 Modellvorstellung

Die Ergebnisse der Untersuchung an initialfeuchter Bakteriencellulose sind in der Abb. 4-15 in Form eines Strukturmodells zusammengefaßt.

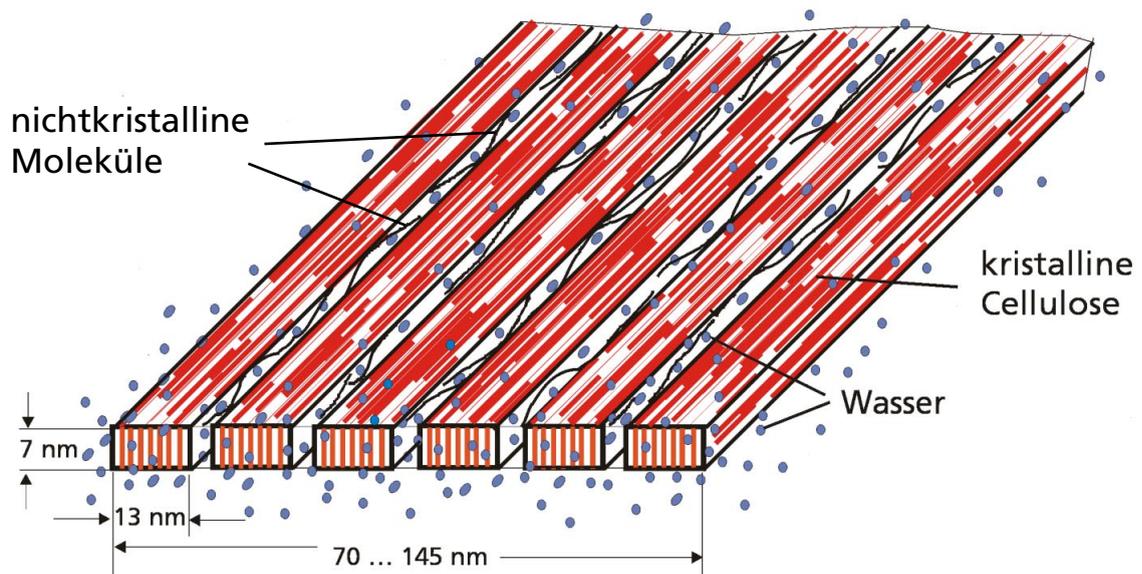


Abb. 4-15 Modell eines BC-Mikrofibrillarbandes im initialfeuchten Zustand.

Danach enthalten initialfeuchte Mikrofibrillarbänder Wasser und eine veränderliche Anzahl von näherungsweise 5-12 kristallinen fibrillären Untereinheiten, die im wesentlichen aus wasserfreier Cellulose I_α bestehen. Diese fibrillären Basiseinheiten besitzen einen rechteckigen Querschnitt der Größe ca. 7 x 13 nm. Die kürzere (110)-Ebene wird von einer Schicht aus näherungsweise 13 Celluloseketten gebildet, die durch van der Waals-

Kräfte gebunden sind. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit Modellrechnungen überein [93]. Die durchschnittlichen Kristallitgrößen in Kettenrichtung sind viel kleiner (mindestens eine Größenordnung) als die Länge der fibrillären Basiseinheiten; dies ist wahrscheinlich durch das Verdrillen der Mikro fibrillarbänder bedingt, das in EM-Aufnahmen beobachtet werden konnte. Die fibrillären Basiseinheiten sind von einer Hydrathülle umgeben. Diese kristallinen Einheiten aggregieren lateral entlang der kleineren Fläche der (110)-Ebenen, wobei sich Wassermoleküle zwischen den kristallinen Einheiten befinden. Die laterale Bindungskräfte werden wahrscheinlich durch koordinierte Wasserstoffbrückenbindungen in den Zwischenräumen ausgebildet. Dennoch erscheint es möglich, daß es einen kleinen Anteil nichtkristalliner Moleküle gibt, die von Oberflächendeformationen herrühren und die die kristallinen Einheiten lateral verbinden. Da als kristalline Basiseinheit zu 80 % Cellulose I_α als wasserfreie Kristallmodifikation in wäßriger Lösung gebildet wird, kann geschlossen werden, daß die Kristallisation der Cellulosemoleküle *in statu nascendi* eng mit der Polymerisation oder dem extrazellulären Export der Ketten verbunden ist. Die Hydratation einzelner Makromoleküle und die Bildung einer wasserhaltigen Kristallmodifikation oder Mesophase (wie ursprünglich erwartet) wird durch diesen gekoppelten Prozeß verhindert. Als nächster Schritt erfolgt eine weitere Aggregation der hydratisierten Fibrillar-Basiseinheiten und resultiert in der Bildung flacher Fibrillarbänder, die sich zu einem gewissen Grad in der Anzahl der aggregierten Einheiten unterscheiden. Betrachtet man die ausgeprägte laterale Aggregation von kristallinen Einheiten in flachen Mikro fibrillen entlang der (110)-Ebenen und die ansteigende uniplanare Orientierung der (1-10)-Ebenen während der Trocknung, kann geschlossen werden, daß verschiedene Bindungszustände von Wassermolekülen auf entsprechenden Kristallitoberflächen existieren.

4.4 Texturuntersuchungen an Bakteriencellulose

4.4.1 Vorbemerkungen

In einer Reihe von Reck- und Trocknungsexperimenten wurde die Möglichkeit der bleibenden axialen Deformierbarkeit von Bakteriencellulose untersucht. Als Ausgangsmaterial der Untersuchungen wurde zunächst initialfeuchte (Serie A, Tab. 4-2) und wasserreduzierte Bakteriencellulose (Serie B, Tab. 4-2) verwendet, die unter Standardbedingungen kultiviert wurde. Wegen der insgesamt nicht befriedigenden Ergebnisse der Reck- und Orientierbarkeit unbehandelter BC-Proben (siehe Kap. 4.4.5.2), erfolgte in Serie C (Tab. 4-2) eine Vorbehandlung mit NaOH-Lösung. Hierbei lag die Überlegung zugrunde, interfibrilläre H-Brücken und damit die Fixpunkte zwischen den BC-Mikrofibrillen aufzuheben bzw. zu reduzieren, ohne daß die Natronlauge in das BC-Kristallgitter eindringt.

Ausgehend von Publikationen (Yamamoto [94], Uhlin [95]), wurden in Serie D Untersuchungen zum Effekt von Xylan (bzw. Glycerin, Tensid) als Zusatz zum Nährmedium auf die Orientierung und übermolekulare Ordnung von Bakteriencellulose durchgeführt.

Weiterhin wurde das im BC-Vlies interkristallin enthaltene Wasser durch ein Lösemittel (Aceton, Isobutanol) nachträglich ausgetauscht, um das interkristalline Wasserstoffbrückensystem des Mikrofibrillarnetzwerkes zu lockern und damit bei einer mechanischen Beanspruchung eine verbesserte Orientierbarkeit der Mikrofibrillen zu erreichen (Serie E, Tab. 4-2).

Neben den Röntgentexturuntersuchungen – die den Schwerpunkt der Untersuchungen zur BC bildeten – wurde von den getrockneten orientierten Vliesen zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur die Kristallitgrößen, die Kristallinität (mit einigen Einschränkungen, siehe Kap. 4.5.4) und ein Unordnungsparameter k mittels WAXS-Methodik ermittelt. Eine genaue Bestimmung der Reflexlagen wurde durchgeführt, um einen etwaigen Einfluß der Trocknungsexperimente auf das Kristallgitter der Cellulose I, wie etwa Deformation oder Aufweitung bestimmter Netzebenenabstände durch den Einbau von Fremdmolekülen in das Gitter, zu prüfen. Von einigen Proben wurden ergänzend TEM- und REM-Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, Änderungen im Mikrofibrillarnetzwerk der BC zu visualisieren und gegebenenfalls Größenänderungen von Mikrofibrillen oder Mikrofibrillarbändern zu untersuchen. Abschließend wurden von einigen Proben die Bruchspannung σ_{\max} , die Bruchdehnung ϵ_{\max} sowie der maximale Elastizitätsmodul E (Maximalwert der Ableitung der Spannungs-Dehnungskurve) in Zugrichtung

ermittelt, um den Einfluß einer veränderten Orientierung auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Proben zu beschreiben.

4.4.2 Trocknungsexperimente an BC-Vliesen

4.4.2.1 Probenserien und -material

Die hinsichtlich Vorbehandlung oder Kultivierungsbedingungen vergleichbaren BC-Proben wurden in verschiedenen Serien zusammengefaßt, wobei in jeder Versuchsreihe die Trocknung auf einer Glasplatte und die maximal erreichbare uniaxiale Deformation in einer Zugmaschine (bzw. Spannvorrichtung) und eine anschließende isometrische Trocknung unter Spannung vorgesehen waren. Bei ausreichendem Probenmaterial wurden auch geeignete Zwischenschritte untersucht.

Bei den Trocknungs- und Reckversuchen (Kap. 4.4.2.2) kam es bei höheren Reckgraden von hochgequollenen BC-Vliesen zur Lochbildung oder zum Zerreißen der Vliese, bei niedrigeren Reckgraden oder beim bloßen Einspannen in die Klemmvorrichtung ohne zusätzliche Reckung zur oberflächlicher Faltenbildung und zum Verknäulen der Randbereiche. Eine Zusammenstellung der BC-Proben, die für die Röntgentexturuntersuchungen verwendet werden konnten, enthält Tab. 4-2.

Feuchte BC-Vliese (A1)

Mit Hilfe einer Stempelzylinderpresse wurde nach einigen Vorversuchen von den feuchten hochgequollenen Vliesen so viel überschüssiges Wasser abgedrückt, daß der Wassergehalt der Proben auf etwa 75 % H₂O reduziert wurde, um Röntgenuntersuchungen zu ermöglichen. Die Proben wurden für die Röntgentexturuntersuchung im Probenträger luftdicht zwischen zwei PET-Folien präpariert.

Trocknung auf einer Glasplatte (A2, B1, D1, D2, D3)

Die kreisförmigen hochgequollenen Vliese wurden mit der glatten Oberfläche auf einer Glasplatte an Luft bei 23 °C getrocknet. Die Trocknungsdauer betrug bei 3-5 mm dicken BC-Vliesen 24-48 h.

Tab. 4-2 Meßübersicht der Serien

| Serie A | Reckserie mit Standard-BC, initialfeucht | Vorbehandlung |
|----------------|--|--|
| | A1 | Initialfeuchte, abgepreßte Probe, ungetrocknet (etwa 75 % verbleibender Wassergehalt) |
| | A2 | Trocknung auf Glasplatte, freie Schrumpfung möglich |
| | A3 | Nahezu isometrisch, während der Trocknung in der Reckvorrichtung fixiert (0.1 % Reckung) |
| | A4 | 10 % Reckung |
| | A5 | 20 % Reckung |
| | A6 | 40 % Reckung |
| | A7 | 45 % Reckung |
| | A8 | 50 % Reckung |
| Serie B | Reckserie mit Standard-BC, mechanisch abgepreßt | |
| | B1 | Trocknung auf der Glasplatte |
| | B2 | Isometrisch (wie A3) |
| | B3 | 5 % Reckung |
| | B4 | 10 % Reckung |
| | B5 | 15 % Reckung |
| Serie C | Reckung in NaOH-Lsg. und Trocknung | |
| | C1 | 8 % NaOH, isometrisch (wie A3) |
| | C2 | 8 % NaOH, 8.5 % Reckung |
| | C3 | 8 % NaOH, 20 % Reckung |
| | C4 | 8 % NaOH, 45 % Reckung |
| | C5 | 10 % NaOH, 19 % Reckung |
| Serie D | Zusätze zum Nährmedium | |
| | D1 | 0.3 % niedermolekulares Xylan, Trocknung auf einer Glasplatte |
| | D2 | 0.3 % hochmolekulares Xylan, Trocknung auf einer Glasplatte |
| | D3 | 2 % Glycerin und 0.05 % Tensid (Tween80), Trocknung auf einer Glasplatte |
| | D4 | 2 % Glycerin und 0.1 % Tensid (Tween80), 10 % Reckung, Lufttrocknung |
| Serie E | Lösemittelaustausch (LMA) | |
| | E1 | LMA Glycerin, isometrisch, Reckung 0.5 % |
| | E2 | LMA Aceton, Reckung 5 % |
| | E3 | LMA Isobutanol, Reckung 5 % |

Anwendung verschiedener Reckgrade und Trocknung unter Spannung (Serie A, B, D, E)

Für die Reckversuche wurden BC-Vliese der Abmessungen 110 mm x 50 mm x 4 mm (Länge x Breite x Dicke) verwendet. Die Reckung der Proben erfolgte unter definierten Bedingungen mittels einer Universalprüfmaschine Z020 der Fa. Zwick. Das hochgequollene Vlies wurde mittels gummibeschichteter Klemmen eingespannt und die sich dabei ergebene Einspannlänge gemessen. Anschließend wurden die Proben entlang ihrer

Längsachse auf unterschiedliche Endlängen gereckt, in der gereckten Stellung fixiert und getrocknet. Während der Trocknung wurden die auftretenden Kräfte in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Nach der Trocknung erfolgte eine langsame Entlastung der Proben durch Zurückfahren der Prüfmaschine in den Ausgangszustand. Die Geschwindigkeit der Zugprüfung beim Recken und Entlasten betrug in der Regel 10 mm / min.

Abdrücken von überschüssigem Wasser (Serie B)

In der Reckserie B wurde überschüssiges Wasser von den Proben abgepreßt, um die Trockenzeiten zu verringern und zu überprüfen, ob eine Änderung der sich einstellenden Textur erfolgt. Der abgedrückte Wasseranteil wurde durch Wägen der Proben vor und nach dem Abpressen ermittelt. Der Wasseranteil wurde im Bereich von ca. 75-80 % reduziert, die Probendicke betrug nach dem Abpressen noch etwa ein Fünftel der Ausgangsdicke.

Vorbehandlung mit NaOH-Lösung und Recken im NaOH-Bad (Serie C)

Die rechteckigen, nie getrockneten BC-Vliese wurden vor der Reckung 1 h mit 8 bzw. 10%iger NaOH-Lösung in Erlenmeyerkolben in einer Schüttelapparatur vorbehandelt, anschließend in eine speziell konstruierte Klemmenhalterung an den Enden eingespannt, in ein Bad mit 8 bzw. 10%iger NaOH-Lösung getaucht, um definierte Beträge gereckt und 1 h in der NaOH-Lösung belassen. Danach wurden die Proben zwei Stunden lang in einem Wasserbad ausgespült, mit Essigsäure neutralisiert, nochmalig gewässert, um letzte Säurereste auszuspülen, und anschließend an Luft in fixierter Längsposition getrocknet.

Zusätze zum Nährmedium (Serie D)

Zusätze wie Xylan, Glycerin, Tensid wurden in bestimmten Mengenverhältnissen (siehe Kultivierung, Kap. 4.2) zum Nährmedium gegeben.

Lösemittelaustausch (Serie E)

Das in den hochgequollenen BC-Vliesen enthaltene Wasser wurde durch das Lösemittel (Aceton bzw. Isobutanol) in 10 %-Schritten mit Hilfe einer Laborschüttel-Apparatur ersetzt; alle zwei Stunden wurde der Anteil des Lösemittels in 10 %-Schritten heraufgesetzt.

4.4.2.2 Schrumpfkraftmessungen

An der Zwick-Universalprüfmaschine war es möglich, die während der Trocknung auftretenden Kräfte in Abhängigkeit von der Zeit zu messen.

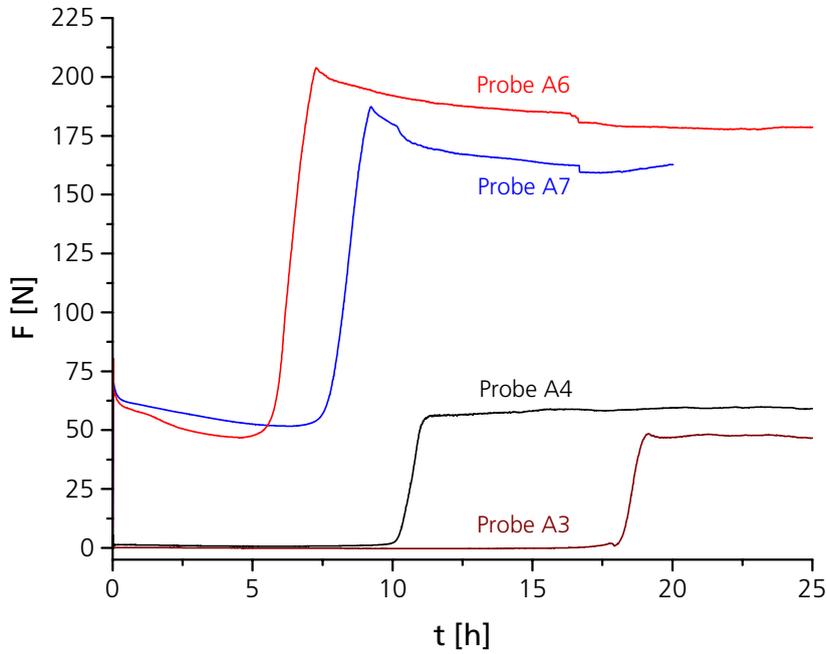


Abb. 4-16 Kraft-Zeit-Diagramm der Reckversuche der Serie A (initialfeuchte Proben).

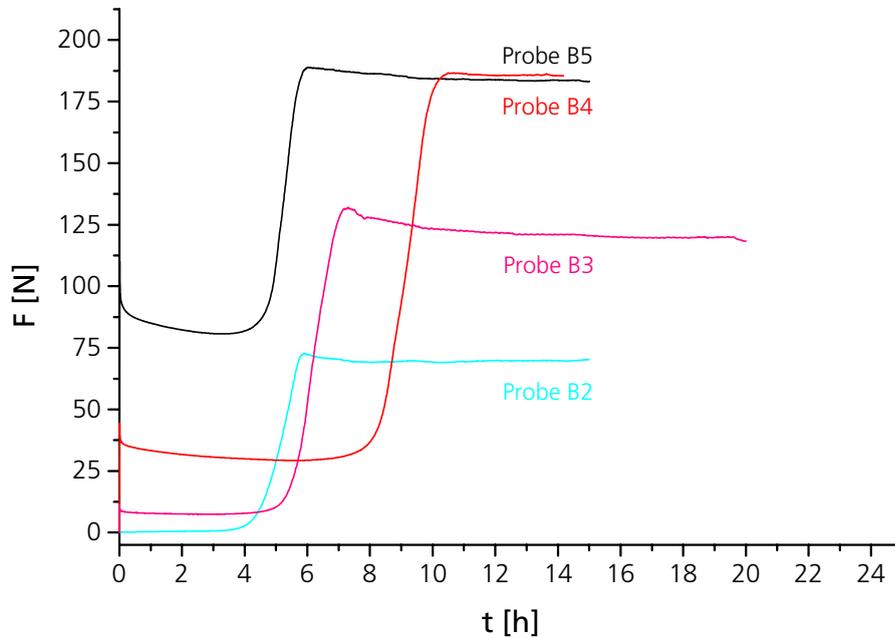


Abb. 4-17 Kraft-Zeit-Diagramm der Reckversuche der Serie B (abgepreßte Proben).

Abb. 4-16 zeigt die Kraft-Zeit-Diagramme einiger initialfeuchter BC-Vliese der Serie A. Es wird deutlich, daß die Haltekraft der hochgereckten (45 %) Probe A6 zunächst leicht abnimmt, wobei wahrscheinlich zunächst anhaftendes Wasser verdunstet. Unter dem Einfluß der angelegten uniaxialen Kraft kommt es wahrscheinlich zu einer partiellen Umorientierung struktureller Einheiten, so daß die daraus resultierende Relaxation als eine weitere Ursache für die Kraftabnahme zu sehen ist. Bei geringen Reckgraden ist daher auch der Kraftabfall geringer oder kann gar nicht beobachtet werden. Strukturverändernde Effekte des weiteren Wasserentzuges werden durch den Steilanstieg der Kurve widergespiegelt. Es ist wahrscheinlich, daß hierbei gebundenes Wasser den Mikrofibrillen (siehe Modellvorstellung, Kap. 4.3.5) entzogen wird. Nach Erreichen des Maximums kommt es zu einer geringen Abnahme der Haltekraft und dann zu einem konstanten Kraftverlauf. Das Erreichen des Endplateaus der Haltekraft entspricht dem Gleichgewichtswassergehalt (<6 %) von Celluloseproben unter Normalklima-Bedingungen. Der Gleichgewichtswassergehalt der untersuchten BC-Proben wurde bestimmt, indem der Restwassergehalt der BC-Proben durch Trocknung (12 h) bei 105 °C im Trockenschrank entzogen wurde. Aus dem Wassermassenverlust konnte für die untersuchten Proben ein Wassergehalt an Luft von 5.2-5.8 % ermittelt werden.

Der trockenungsbedingte Steilanstieg der Schrumpfkkräfte der Serie A erfolgt bei Normalklima-Bedingungen nach sehr unterschiedlichen Zeiten, wobei eine Tendenz zu kürzeren Zeiten infolge der Reckung zu verzeichnen ist. Dies ist wahrscheinlich durch reckungsbedingtes Herausdrängen des anhaftenden Wassers aus der Probe verursacht und wird im Beispiel der Abpreßreihe B (Abb. 4-17) durch die geringeren zeitlichen Unterschiede bis zum Einsetzen der Schrumpfkkräfte bestätigt.

4.4.3 Röntgen-Texturtechnik

Die Texturmessungen erfolgten an einem SIEMENS-Texturgoniometer mit geschlossener Eulerwiege (Ni-gefilterte CuK_{α} -Strahlung, 30 mA, 40 kV). Es erfolgten Messungen in Reflexions- und Transmissionsgeometrie bei folgenden Meßparametern:

| | | |
|----------------------|----------------------------------|---|
| Reflexionsgeometrie: | $0^{\circ} < \chi < 60^{\circ}$ | $\Delta\chi = 2.5^{\circ}$ bzw. 5° |
| | $0^{\circ} < \phi < 360^{\circ}$ | $\Delta\phi = 5^{\circ}, 45 \text{ s} / \Delta\phi$ |

Transmissionsgeometrie: $65^\circ < \chi < 90^\circ$ $\Delta\chi = 2.5^\circ$ bzw. 5°
 $0^\circ < \phi < 360^\circ$ $\Delta\phi = 5^\circ, 75 \text{ s} / \Delta\phi$

Von allen Proben wurden die Polfiguren der (1-10)-Netzebene in Reflexion und der (004)-Netzebene in Transmission aufgenommen. Mit einer durchschnittlichen Probendicke von 35 μm lagen die Proben deutlich unter der für Beugungsuntersuchungen optimalen Dicke. In Reflexionsstellung zeigen die Hauptreflexe (1-10) und (020) der Bakterien-cellulose eine sehr hohe Intensität, so daß trotz der nicht optimalen Probendicke die Polfiguren gut vermessen werden konnten. Bei den Transmissionsuntersuchungen war eine Erhöhung der Meßzeiten auf 75 s / Meßpunkt erforderlich. Bei einigen Proben, deren Oberfläche nicht die optimale Glätte aufwies, wurde in Reflexionstechnik die in Kap. 5.2.2 beschriebene Spannringtechnik angewendet.

4.4.4 Auswertemethodik

Wie in Kap. 3.1.3.3 beschrieben, werden als Ergebnis einer Polfigurenmessung absolute unkorrigierte Intensitätswerte $I(\chi, \phi)$ erhalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die gemessenen Streuintensitäten in einem relativen Maßstab korrigiert und normiert, so daß ein Vergleich der Ergebnisse der Proben untereinander möglich war. Für die Normierung wurde die Intensitätsverteilung des (004)-Reflexes in Transmissionsmessung herangezogen, weil bereits im Bereich der Transmissionsmessung für χ -Winkel $< 80^\circ$ die Intensität drastisch abfällt und bei $\chi \leq 65^\circ$ nur (isotrope) Untergrundstreuung vorliegt. Es wurde bei einigen Proben zusätzlich die (004)-Polfigur in Reflexion vermessen, um auszuschießen, daß für χ -Winkel $< 60^\circ$ noch zusätzliche orientierungsbedingte Intensitäten vorhanden sind. Damit konnten für die (004)-Netzebenen die Meßwerte normiert und integrale Orientierungsparameter nach Gl. 14 berechnet werden.

(1-10)-Polfigur in Reflexion

Zur Ermittlung von planaren Orientierungsgraden OG_M und OG_T der (1-10)-Netzebenen-schar werden Schnitte bei konstantem $\phi = 0^\circ$ (M-Richtung) und $\phi = 90^\circ$ (T-Richtung) durch das Zentrum der Polfigur gelegt und die Orientierungsgrade nach Gl. 13 aus der Halbwertsbreite der entsprechenden Verteilungskurve berechnet (Abb. 4-18).

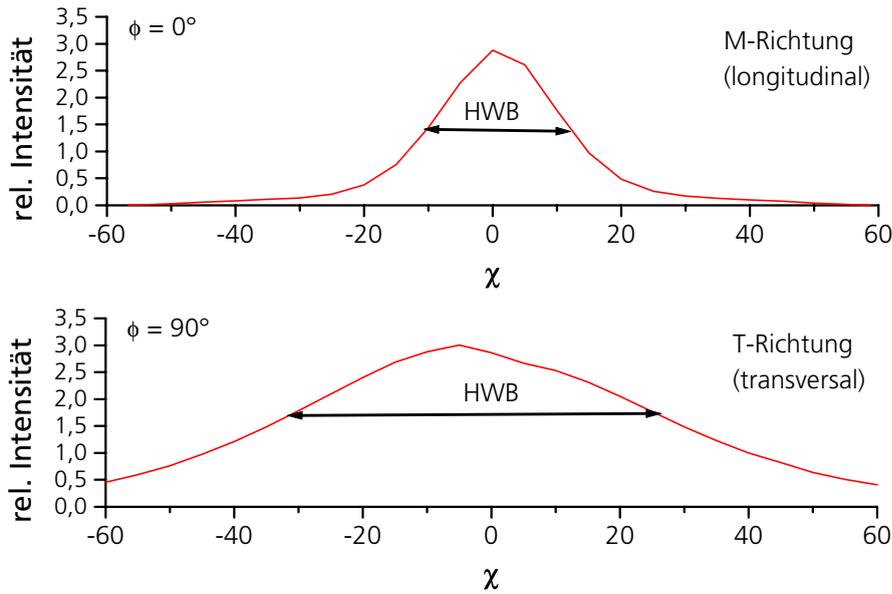


Abb. 4-18 ϕ -Schnitte durch die (1-10)-Polfigur in longitudinaler und transversaler Richtung am Beispiel einer hochorientierten Bakteriencellulose (Probe C4).

(004)-Polfigur in Transmission

Durch die (004)-Polfigur, die für Cellulose I die Verteilung der axialen Kettenorientierung charakterisiert, wird ein ϕ -scan bei konstantem χ -Winkel = 90° durchgeführt (Abb. 4-19). Das entspricht einem Abtasten entlang eines Breitenkreises des äußeren Randes der Polfigur. Weisen die Ketten in der Probenebene eine Vorzugsorientierung auf, findet man entlang eines solchen Scans zwei 180° entfernte Verteilungsmaxima, die – da sie symmetrisch sind – gemittelt werden können. Aus der Halbwertsbreite der Verteilungskurve wird ein Orientierungsparameter OG_{004} nach Gl. 13 bestimmt.

Aus der Integralintensität I_{ori} des orientierten Anteils im Verhältnis zur Gesamtintensität I_{total} aller Netzebenen kann nach Gl. 14 zusätzlich ein integraler Orientierungsparameter bestimmt werden.

Gl. 13 $OG = (180^\circ - HWB) / 180^\circ$

Gl. 14 $OGI = I_{ori} / I_{total}$

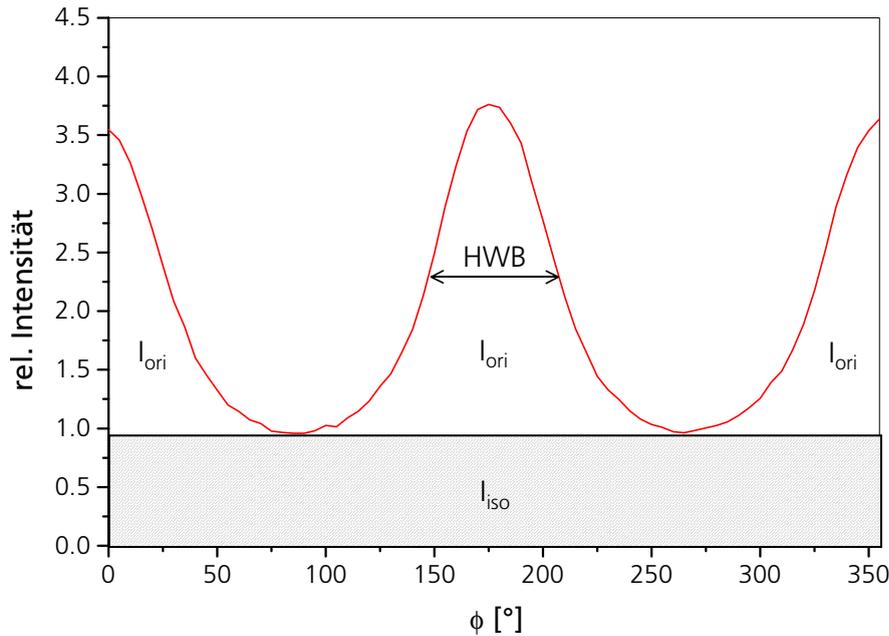


Abb. 4-19 ϕ -scan durch die (004)-Polfigur entlang $\chi = 90^\circ$.

Der integrale Orientierungsgrad liefert ein Maß für die Gesamtmenge der entsprechend orientierten Struktureinheiten, während der aus der Halbwertsbreite bestimmte Orientierungsparameter die Breite der jeweiligen Verteilung beschreibt.

4.4.5 Orientierung

4.4.5.1 Allgemeine Feststellungen

Aus der Intensitätsverteilung der (1-10)-Polfiguren (Abb. 4-20) geht hervor, daß die untersuchten Proben ausnahmslos die für die Cellulose typische uniplanare Textur aufweisen, wobei die (1-10)-Netzebenenschar bevorzugt parallel zur makroskopischen Vliesoberfläche liegt. Die in Reflexionstechnik gemessenen Intensitätsverteilungen der (1-10)-Polfiguren sind generell vom gleichen Typ, wobei das Maximum der konzentrischen bis elliptischen Intensitätsverteilung im Zentrum der Polfigur liegt. Der Anteil der uniplanar orientierten (1-10)-Netzebenen bleibt, wie aus der Summe der Integrale der Verteilungskurven der (1-10)-Netzebenen in M- und T-Richtung hervorgeht, konstant oder zeigt nur vergleichsweise geringe Änderungen, ist also relativ unabhängig von der Probenvorbehandlung und den Trocknungsbedingungen. Unterschiede zwischen den Proben ergeben sich jedoch hinsichtlich der Breite der Intensitätsverteilung in Reckrichtung und senkrecht dazu.

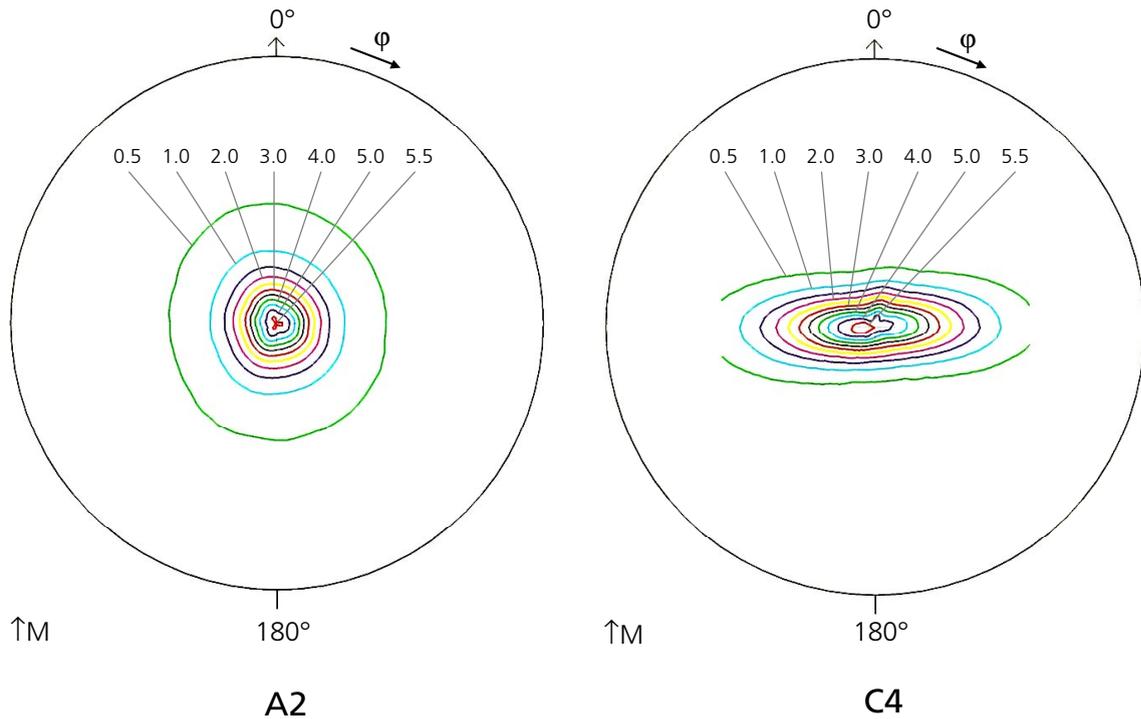


Abb. 4-20 Polfiguren der (1-10)-Netzebenenverteilung in Reflexion. Links: Probe A2: Trocknung auf einer Glasplatte; Rechts: Probe C4: Uniaxiale Reckung (45 % Reckgrad) in 8%iger NaOH-Lösung und Trocknung unter Spannung.

Abb. 4-20 stellt die (1-10)-Polfigur der Probe A2 (Trocknung auf einer Glasplatte) mit einer nahezu konzentrischen Intensitätsverteilung der (1-10)-Netzebenen die der Probe C4 (Reckung in 8%iger NaOH-Lösung) als ein Beispiel für eine Polfigur mit extremen Unterschieden in der Intensitätsverteilung parallel und senkrecht zur Reckrichtung gegenüber. Schnitte durch die Polfigur der Probe C4 für $\phi = 0^\circ$ und 90° zeigt die Abb. 4-18, die deutliche Unterschiede in der Halbwertsbreite der Verteilungskurven in M- und T-Richtung erkennen läßt. Die entsprechenden Orientierungsgrade, die nach der Gl. 13 aus der Halbwertsbreite dieser Schnitte berechnet wurden, sind in Tab. 4-3 zusammengestellt.

Interessant ist eine Beobachtung, die bei Proben aller Serien gemacht werden konnte: Proben, die ohne zusätzliche Reckung lediglich eingespannt getrocknet wurden oder bei denen ein nur geringer Reckgrad angewendet wurde, neigen dazu, Kristallorientierungen auszubilden, bei der die Richtung der engsten Verteilung der (1-10)-Netzebene nicht wie im Falle der hochgereckten Proben mit der Reckrichtung genau zusammenfällt, sondern mit ihr einen Winkel bildet, der von Probe zu Probe variiert (für die Probe A3 beträgt z. B. dieser Winkel ca. 20°).

Tab. 4-3 Halbwertsbreiten (HWB_M , HWB_T) der (1-10)-Netzebenenverteilung und korrespondierende planare Orientierungsgrade (OG_M , OG_T) in Maschinenrichtung (M) und transversaler (T) Richtung.

| Probe | Reckverhältnis [%] | HWB_M [°] | OG_M | HWB_T [°] | OG_T | OG_T/OG_M |
|----------------|--------------------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| Serie A | | | | | | |
| A1 | 0 (feuchte Probe) | 29.80 | 0.834 | 37.50 | 0.792 | 0.950 |
| A2 | 0 (Glasplatte) | 27.31 | 0.848 | 28.32 | 0.843 | 0.994 |
| A3 | 0 (eingespannt) | 28.85 | 0.840 | 36.00 | 0.800 | 0.952 |
| A4 | 10 | 26.20 | 0.854 | 32.00 | 0.822 | 0.962 |
| A5 | 20 | 25.50 | 0.858 | 31.80 | 0.823 | 0.959 |
| A6 | 40 | 21.85 | 0.879 | 30.44 | 0.831 | 0.945 |
| A7 | 45 | 21.71 | 0.879 | 33.69 | 0.813 | 0.925 |
| A8 | 50 | 22.20 | 0.877 | 34.85 | 0.806 | 0.919 |
| Serie B | | | | | | |
| B1 | 0 (Glasplatte) | 25.31 | 0.859 | 29.81 | 0.834 | 0.971 |
| B2 | 0 (eingespannt) | 23.63 | 0.867 | 34.31 | 0.809 | 0.933 |
| B3 | 5 | 24.75 | 0.863 | 32.40 | 0.820 | 0.950 |
| B4 | 10 | 24.19 | 0.866 | 33.75 | 0.813 | 0.939 |
| B5 | 15 | 20.81 | 0.884 | 32.06 | 0.822 | 0.930 |
| Serie C | | | | | | |
| C1 | 0 (eingespannt) | 33.50 | 0.814 | 49.00 | 0.728 | 0.894 |
| C2 | 8.5 | 23.90 | 0.867 | 38.50 | 0.786 | 0.907 |
| C3 | 20 | 24.19 | 0.866 | 42.19 | 0.766 | 0.885 |
| C4 | 45 | 13.50 | 0.920 | 58.00 | 0.678 | 0.737 |
| C5 | 19 | 22.50 | 0.875 | 47.80 | 0.734 | 0.839 |
| Serie D | | | | | | |
| D1 | 0 (Glasplatte) | 25.88 | 0.856 | 29.25 | 0.838 | 0.979 |
| D2 | 0 (Glasplatte) | 27.00 | 0.850 | 30.38 | 0.831 | 0.978 |
| D3 | 0 (Glasplatte) | 24.47 | 0.864 | 25.88 | 0.856 | 0.990 |
| D4 | 10 | 24.53 | 0.864 | 32.63 | 0.819 | 0.948 |
| Serie E | | | | | | |
| E1 | 0 (eingespannt) | 29.81 | 0.834 | 33.19 | 0.816 | 0.978 |
| E2 | 5 | 22.50 | 0.875 | 27.56 | 0.847 | 0.968 |
| E3 | 5 | 34.31 | 0.809 | 45.00 | 0.750 | 0.927 |

Die Orientierungsverteilung der Kristallitlängsachsen und damit der Fibrillenlängsachsen wird durch die Polfiguren des (004)-Kettenrichtungsreflexes wiedergespiegelt, der in Transmission vermessen wird. Bei einer Gleichverteilung der Celluloselängsachsen zeigt die Polfigur nahezu konzentrische Höhenlinien mit nur schwachen oder unregelmäßigen Intensitätsmaxima (Trocknung auf Glasplatte) am Rand der Polfigur, während bei vorliegender Kettenorientierung ausgeprägte Intensitätsmaxima an den Polkappen und damit axiale Orientierungskomponenten gefunden werden konnten (Reckreihen).

An den beiden in Abb. 4-21 gegenübergestellten Beispielen wird der Unterschied zwischen einer isotropen Kettenorientierung bei Trocknung auf einer Glasplatte und der axialen Ausrichtung in Reckrichtung bei einem gelungenen Reckexperiment deutlich.

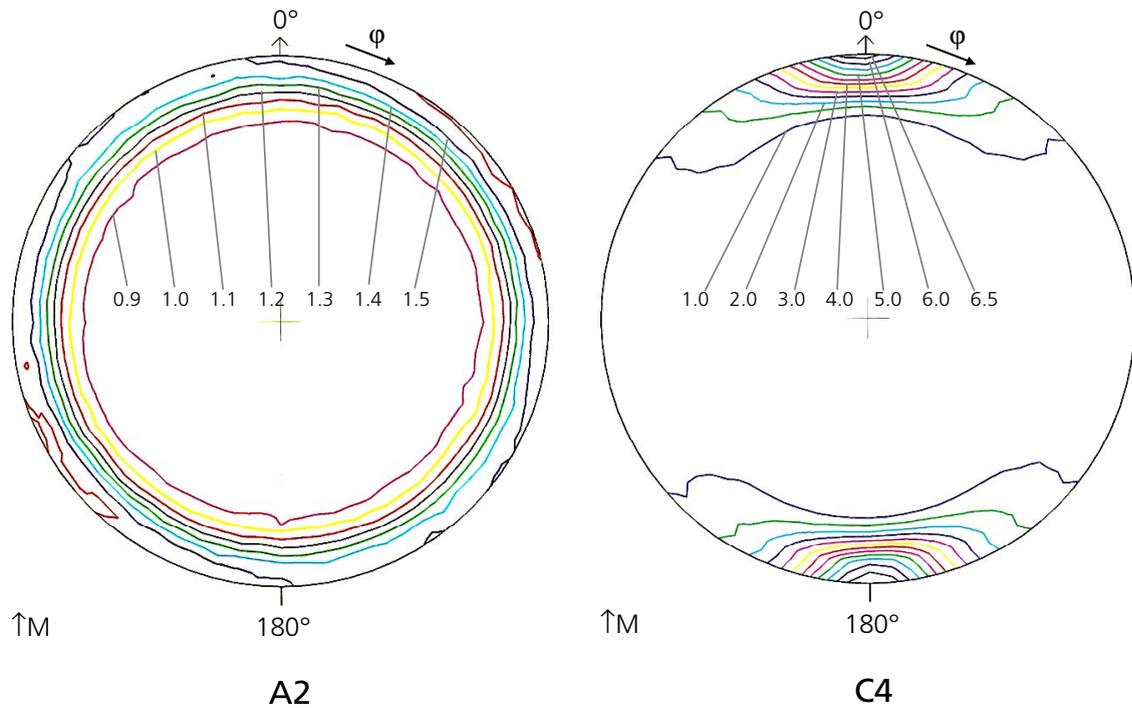


Abb. 4-21 Polfiguren der (004)-Netzebenenverteilung in Transmission. Linkes Bild: Probe A2: Trocknung auf einer Glasplatte; Rechtes Bild: Probe C4: Uniaxiale Reckung (45 % Reckgrad) in 8%iger NaOH-Lösung und Trocknung unter Spannung.

Die für die Ermittlung eines axialen Orientierungsgrades erforderlichen Schnitte durch die (004)-Polfigur bei $\chi = 90^\circ$ sind an Beispielen der Serie A in Abb. 4-22 dargestellt. Die aus den (004)-Polfiguren aller Proben ermittelten axialen Orientierungsgrade OG_{004} und OGL_{004} sind in der Tab. 4-4 zusammengestellt.

Tab. 4-4 Halbwertsbreiten HWB der axialen Kettenorientierung in der Vliesebene und axiale Orientierungsparameter OG_{004} und OGL_{004} .

| Probe | Reckverhältnis [%] | HWB [°] | OG_{004} | OGL_{004} |
|----------------|--------------------|----------------|----------------|-------------|
| Serie A | | | | |
| A1 | 0 (feuchte Probe) | 110.25 | 0.388 | 0.212 |
| A2 | 0 (Glasplatte) | 89.82 | 0.501 | 0.080 |
| A3 | 0 (eingespannt) | 79.83 | 0.557 | 0.285 |
| A4 | 10 | 92.63 | 0.485 | 0.269 |
| A5 | 20 | 91.77 | 0.490 | 0.217 |
| A6 | 40 | 69.93 | 0.612 | 0.400 |
| A7 | 45 | 59.23 | 0.671 | 0.489 |
| A8 | 50 | 70.26 | 0.610 | 0.433 |
| Serie B | | | | |
| B1 | 0 (Glasplatte) | 94.67 | 0.474 | 0.198 |
| B2 | 0 (eingespannt) | 115.23 | 0.360 | 0.227 |
| B2 | 0 (eingespannt) | 68.78 / 57.51* | 0.618 / 0.681* | |
| B3 | 5 | 72.49 | 0.597 | 0.321 |
| B4 | 10 | 67.87 | 0.623 | 0.376 |
| B5 | 15 | 68.09 | 0.622 | 0.339 |
| Serie C | | | | |
| C1 | 0 (eingespannt) | 63.629 | 0.647 | 0.493 |
| C2 | 8.5 | 80.056 | 0.555 | 0.579 |
| C2 | 8.5 | 21.20 / 37.30* | 0.882 / 0.793* | |
| C3 | 20 | 59.39 | 0.670 | 0.601 |
| C3 | 20 | 43.78 / 35.26* | 0.757 / 0.804* | |
| C4 | 45 | 27.41 | 0.848 | 0.817 |
| C5 | 19 | 50.40 | 0.720 | 0.597 |
| Serie D | | | | |
| D1 | 0 (Glasplatte) | 72.73 | 0.596 | 0.169 |
| D2 | 0 (Glasplatte) | 86.56 | 0.519 | 0.132 |
| D3 | 0 (Glasplatte) | 102.85 | 0.429 | 0.078 |
| D4 | 10 | 66.11 | 0.633 | 0.265 |
| Serie E | | | | |
| E1 | 0 (eingespannt) | 88.24 | 0.510 | 0.270 |
| E2 | 5 | 91.03 | 0.494 | 0.210 |
| E3 | 5 | 92.56 | 0.486 | 0.235 |

* 2-peak fit einer bimodalen Verteilung

Nach den oben getroffenen generellen Feststellungen soll im folgenden auf die Ergebnisse der einzelnen Probenreihen eingegangen werden.

4.4.5.2 Serie A (initialfeuchte Proben)

Die feuchte Probe A1 zeigt klar, daß die Cellulosekristallite eine uniplanare Orientierung der (1-10)-Netzebenen bereits im feuchten Stadium ausbilden, wobei die Vorzugsorientierung jedoch im Vergleich zu den anderen Proben der Serie relativ schwach ausgeprägt ist

und die niedrigsten Werte der Serie für die Orientierungsparameter OG_M und OG_T aufweist (Anmerkung: Es soll formal auch für Proben, die nicht gereckt wurden, das Probenkoordinatensystem mit den Achsen M, T und N beibehalten werden. Der Orientierungsparameter OG_M wird aus dem Schnitt entlang der Richtung der engsten Verteilung, der Orientierungsparameter OG_T aus der Verteilung in der dazu senkrecht stehenden Richtung ermittelt). Durch einen Intensitätsvergleich konnte abgeschätzt werden, daß im Vergleich zu den getrockneten Proben nur etwa ein Drittel der (1-10)-Netzebenen parallel zur Vliesebene orientiert sind. Als experimentelle Unsicherheit ist eine Maskierung durch den amorphen Wasserhalo zu berücksichtigen, aber gerade die (1-10)-Ebene ist kaum vom Wasserhalo überlagert und daher am günstigsten von allen Hauptreflexen im feuchten Zustand zu vermessen.

Die Reckung der initialfeuchten Proben ergab mit zunehmendem Reckgrad im wesentlichen eine zunehmende planare Orientierung in Reckrichtung bei konstanter oder sogar teilweise abnehmender planarer Orientierung in der dazu senkrechten Richtung. Ein Verhältnis beider Orientierungsgrade von 1 bedeutet gleiche planare Vorzugsorientierungen in beiden Richtungen, was bei der Probe A2 mit einem Verhältnis von 0.99 nahezu erreicht ist. Maximale Unterschiede in der Serie A wies die Probe A8 (50 % Reckung) mit einem Verhältnis von 0.92 auf. Bei der Serie A ist ein Grenzwert des planaren Orientierungsparameters $OG_M \approx 0.88$ bei etwa 45 % Reckung erreicht. Durch höher erreichte Reckraten von z. B. 50 % im Falle der Probe A8 konnte keine verbesserte Orientierung erzielt werden.

Mit zunehmendem Reckgrad nimmt erwartungsgemäß auch die axiale Orientierung (Anteil und Qualität) zu (Abb. 4-22). Allerdings wird wie bei der planaren Orientierung auch hier das Maximum axialer Orientierung bei einem Grenzwert ab ca. 45 % Deformation erreicht. Höhere Reckraten bringen keinen zusätzlichen Orientierungseffekt. Die Reckexperimente an initialfeuchten Proben (A3-A8) beweisen, daß eine Teilorientierung der kristallisierten Fibrillarbänder erreicht werden kann; die erzielte maximale axiale Orientierung ist jedoch noch weit vom Idealzustand uniplanar-axialer Orientierung entfernt. Dies wird darauf zurückgeführt, daß eine weitere axiale Orientierbarkeit durch eine große Anzahl interfibrillärer H-Brücken verhindert wird, die die einzelnen Fibrillarbänder in ihrer gegenseitigen Anordnung fixieren.

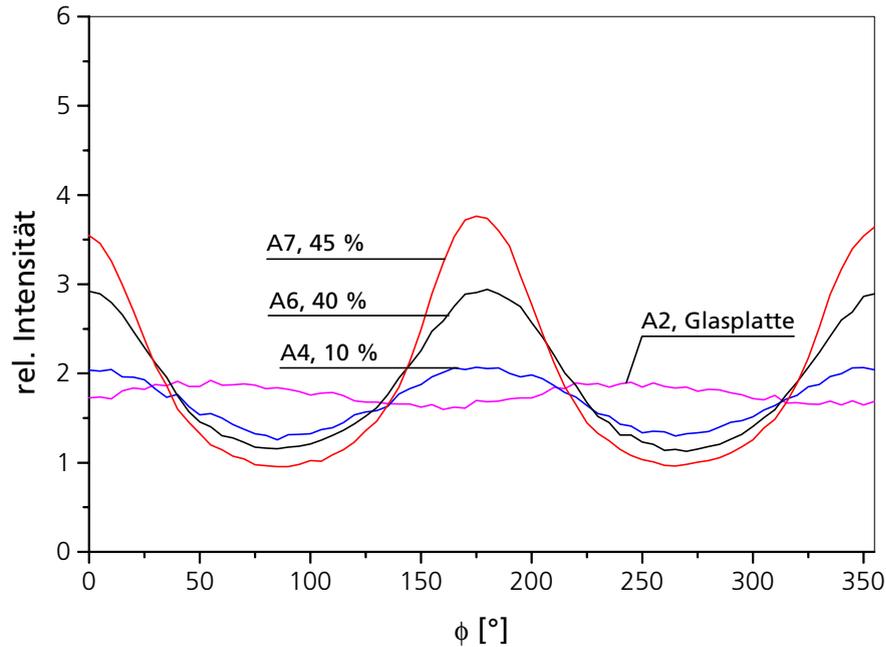


Abb. 4-22 ϕ -scan der (004)-Netzebenenverteilung bei $\chi = 90^\circ$ anhand einiger Beispiele der Serie A.

4.4.5.3 Serie B (Reckreihe abgepreßter BC-Proben)

Bei den wasserreduzierten Proben der Serie B konnte ein ähnliches Verhalten wie bei den Proben der Serie A gefunden werden. Auch hier stellt der in Serie A ermittelte Orientierungsparameter OG_M von ca. 0.88 einen Grenzwert dar. Versuche, durch Erhöhung des Reckgrades eine verbesserte Orientierung zu erreichen, schlugen fehl. Die Vliese rissen während der Reckung oder der Trocknung oder zeigten trotz erhöhtem Reckverhältnis keine verbesserte Orientierung.

Auch für die axiale Orientierung wurden ähnliche Orientierungsparameter gefunden, wobei die Proben insgesamt eine etwas geringere Kettenorientierung im Vergleich zur Serie A aufwiesen (vgl. Tab. 4-4).

Die Unterschiede der Probenreihe A und B im maximal erreichbaren Reckverhältnis (50 % und 15 %) können auf die geänderte Geometrie der abgepreßten BC-Proben zurückgeführt werden. Ein Teil der strukturellen Änderungen, die durch das Recken der unabgepreßten initialfeuchten Proben hervorgerufen werden, z. B. Dickenreduzierung der Probe durch Wasserverlust, wird schon durch den Abpreßprozeß ausgeführt, der die Dicke der Proben auf etwa ein Fünftel reduziert. Dieses verändert offensichtlich nicht nur das Wasser-Cellulose-Verhältnis, sondern auch das Deformationsverhalten der Proben. Dennoch wird für beide Reihen ein vergleichbarer maximaler Orientierungszustand erreicht.

4.4.5.4 Serie C (Reckung in NaOH-Lösung)

Aus den Ergebnissen der Serie A und B wurde abgeleitet, daß zur verbesserten Orientierbarkeit der Proben die interfibrillären H-Brücken gelockert werden müssen. Dazu wurde Natronlauge eingesetzt, wobei die Konzentration der NaOH-Lösung < 10 % sein sollte, so daß keine intrakristalline Quellung und Gitterumwandlung eintritt [96]. Die Abb. 4-23 zeigt im Vergleich der Serie A und C den ermittelten planaren Orientierungsparameter OG_M in Reckrichtung.

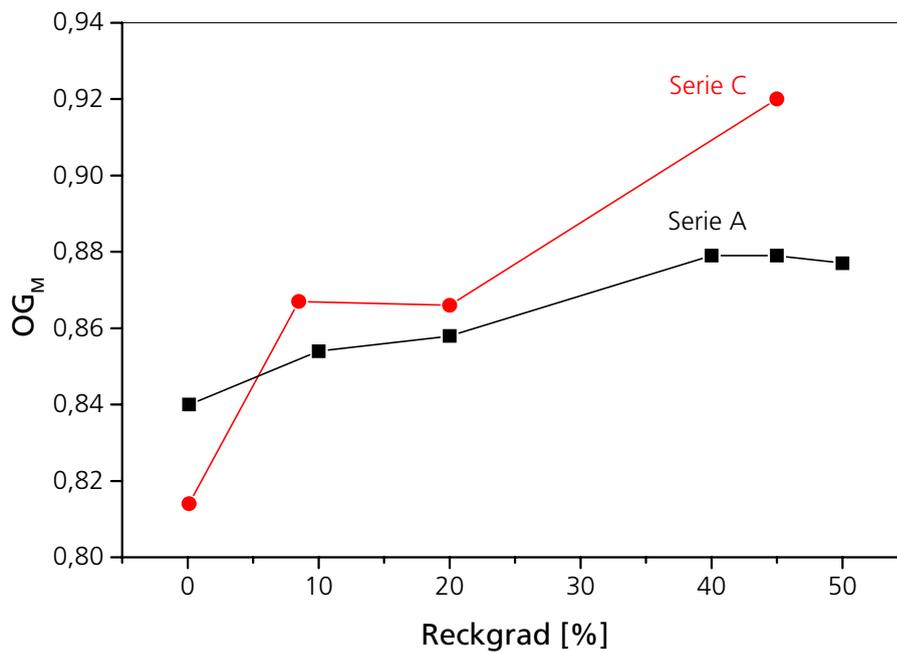


Abb. 4-23 Planarer Orientierungsparameter OG_M der Serie A und C in Abhängigkeit vom Reckgrad.

Die Zunahme des planaren Orientierungsparameter OG_M , der mit einem Maximalwert von 0.92 deutlich über dem Grenzwert von 0.88 der Serien A und B liegt, ist mit einer gleichzeitigen Abnahme des transversalen Orientierungsparameters OG_T verbunden, der im Falle der Probe C4 einen Minimalwert von 0.68 annimmt.

Interessant ist auch die Verteilung der Kristallitlängsachsen (Fibrillenlängsachsen) in Abhängigkeit vom Reckgrad. Abb. 4-24 zeigt dabei die Verteilung jener Kristallite, deren Längsachsen exakt in der Vliesebene liegen (ϕ -scan der (004)-Polfigur bei $\chi = 90^\circ$).

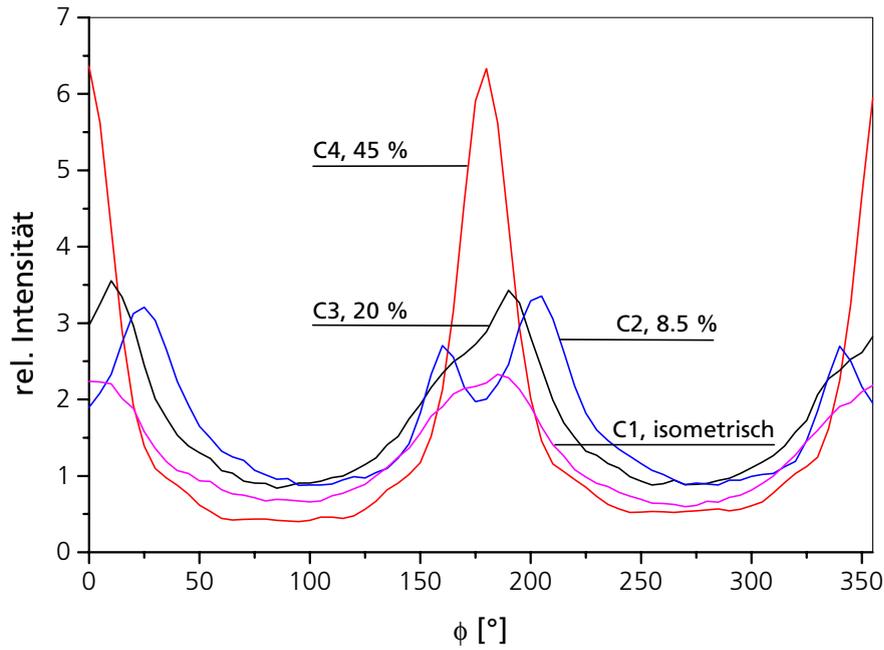


Abb. 4-24 ϕ -scan der (004)-Netzebenenverteilung bei $\chi = 90^\circ$ der Serie C.

Bei mittleren Reckgraden zeigt sich eine symmetrisch zur Reckrichtung auftretende bimodale Verteilung der Kristallitlängsachsen, die bei hohem Reckverhältnis in einen scharfen Peak mit dem Maximum in Reckrichtung übergeht.

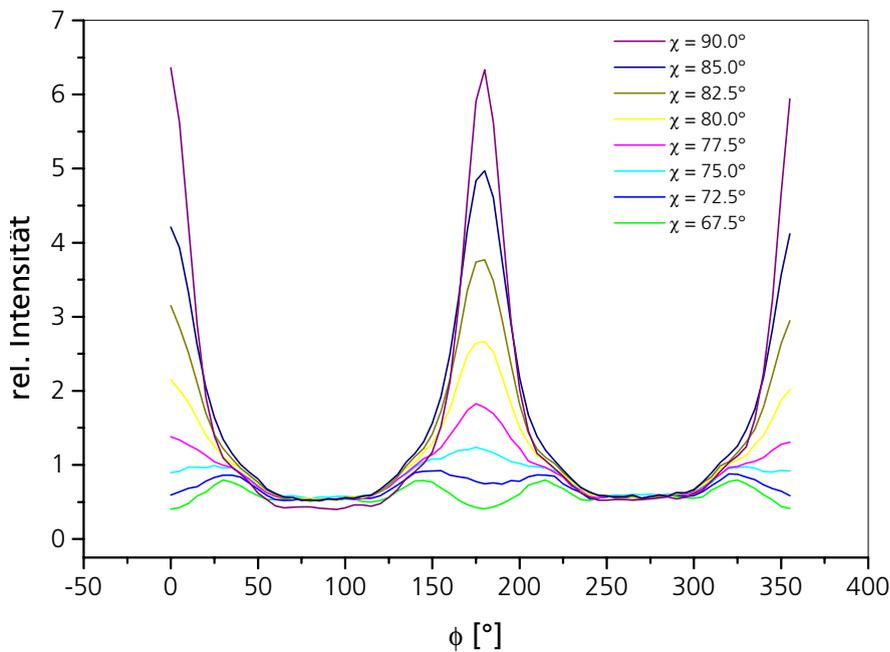


Abb. 4-25 Ausgewählte χ -Schnitte ($\chi = 60-90^\circ$) der (004)-Polfigur entlang ϕ für die Probe C4 mit erkennbarer bimodaler Kettenverteilung für kleine χ -Winkel.

Eine Analyse der Kristallitlängsachsenorientierung in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel gegen die Vliesebene ($90^\circ - \chi$) ist durch ϕ -Schnitte bei $\chi \neq 90^\circ$ möglich. Eine entsprechende Darstellung für die Probe C4 zeigt dabei (Abb. 4-25), daß für kleinere χ -Werte im Winkelbereich von 62.5° - 72.5° ebenfalls eine bimodale Verteilung auftritt, die ab $\chi = 77.5^\circ$ in einen einzelnen Peak übergeht.

Im Fall der gut aufgelösten bimodalen Verteilung der Probe C2 ist der Winkelabstand beider Maxima etwa 45° . Deutlicher noch als die zunehmende Ausrichtung der Celluloseketten in Reckrichtung, die aus der Zunahme des Parameters OG_{004} abgelesen werden kann (abnehmende Verteilungsbreite der (004)-Netzebenen), nimmt der Anteil der in Reckrichtung orientierten (004)-Netzebenen der Serie C im Vergleich mit den Reihen A und B (unbehandelte Proben) zu. Bezieht man die bei der Probe C4 gefundenen Werte für die Orientierungsparameter OG_{004} und OGI_{004} auf die Werte der Probe A7, so ist bei der Probe C4 die Verteilungsbreite der (004)-Netzebenen um 26 % verringert und der Anteil der orientierten Ebenen um 67 % erhöht (Tab. 4-4).

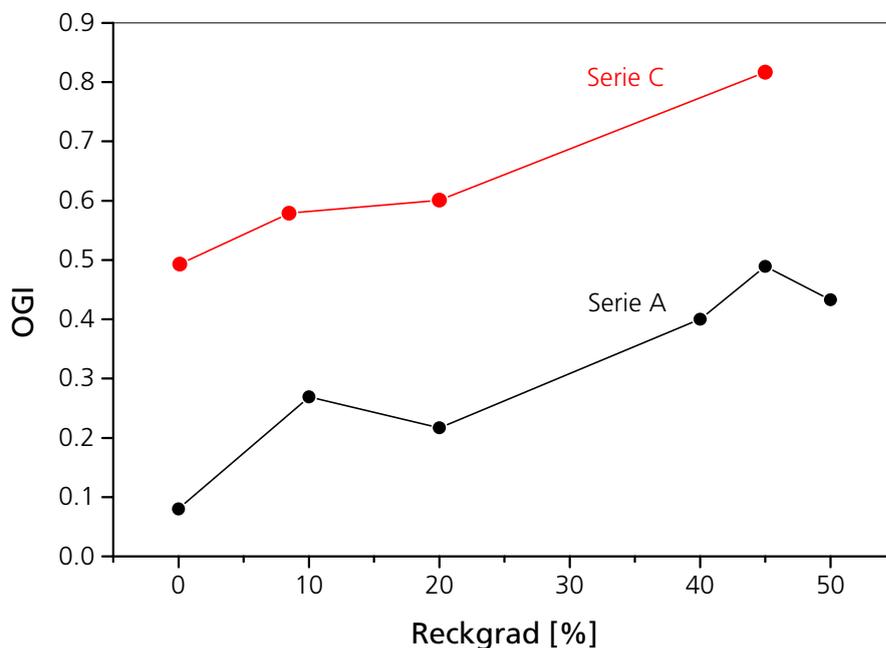


Abb. 4-26 Integraler Orientierungsparameter OGI der Serie A und C im Vergleich.

Die Ergebnisse der Serie C zeigen, daß die kombinierte Natronlaugebehandlung und Reckung zum bisher höchsten erreichbaren planaren und axialen Orientierungsgrad in Reckrichtung führte.

4.4.5.5 Serie D (Zusätze zum Nährmedium)

Die Serie D mit Zusätzen zum Nährmedium weist hingegen nur geringe Effekte in bezug auf eine verbesserte Orientierung auf. Alle untersuchten Proben zeigen eine typisch uniplanare Verteilung der (1-10)-Netzebenen. Bei einem Vergleich der Proben D1 und D2 ergeben sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Schwankungsbreite der Orientierung der (1-10)-Netzebenen. Bei der Probe D3 treten in den Richtungen M und T die geringsten Unterschiede ($OG_T / OG_M = 0.99$) der Reihe auf, während die Probe D4 im Vergleich zur Probe D3 einen leicht geringeren transversalen Orientierungsparameter OG_T besitzt, was typisch für gereckte Proben ist.

In bezug auf die axiale Orientierung der Ketten zeigte sich qualitativ, daß keine Gleichverteilung der Kettenachsen um die Normale der Vliesebene auftritt, sondern Häufigkeitsstellen zu verzeichnen sind, die eine axiale Vorzugsorientierung andeuten. In Abb. 4-27 ist im Vergleich die axiale Orientierung von BC-Vliesen dargestellt, die auf einer Glasplatte getrocknet wurden.

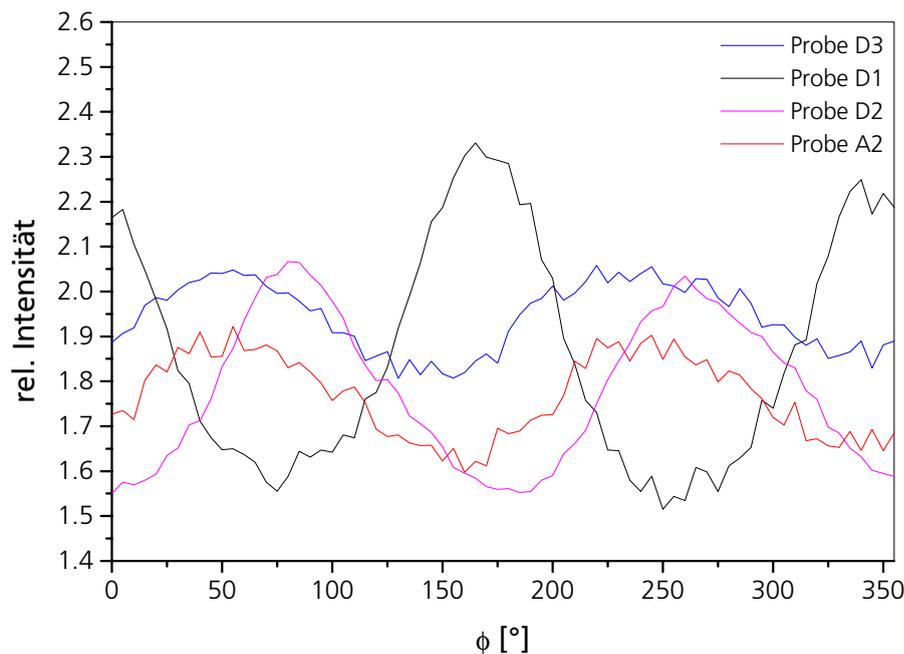


Abb. 4-27 ϕ -scan der (004)-Netzebenenverteilung bei $\chi = 90^\circ$ einiger BC-Vliese, die auf einer Glasplatte getrocknet wurden.

Die nach Gl. 13 und Gl. 14 berechneten Orientierungsgrade sind in Tab. 4-4 aufgeführt. Die integrale Orientierung ist bei der Probe D3 verringert, wobei mit 0.078 ein Minimalwert für OG_{004} mit einer sehr breiten Verteilung für OG_{004} erreicht wird. Im

Vergleich zur Probe A2 und D3 ist der axial orientierte Anteil der Xylan-Proben D1 und D2 deutlich enger orientiert, wobei die Probe D1 im Vergleich zur Probe D2 eine geringere Verteilungsbreite der (004)-Netzebenen aufweist, was wahrscheinlich auf das niedermolekulare Xylan als Zusatz zum Nährmedium zurückgeführt werden kann. Die Probe D4, die mit der initialfeuchten Probe A4 verglichen werden kann, zeigt einen ähnlichen Wert für den axial orientierten Anteil, wobei dieser aber eine geringere Verteilungsbreite zeigt: $OG_{004}(D4) = 0.633$ und $OG_{004}(A4) = 0.485$ (Tab.4-4).

4.4.5.6 Serie E (Lösemittelaustausch)

Deutliche Unterschiede hinsichtlich des planaren Orientierungsgrades OG_M in Maschinenrichtung ergeben sich zwischen den Proben E2 (LMA Aceton) und E3 (LMA Isobutanol). Im Vergleich zu der Probe E3 wird bei der Probe E2 ein erhöhter planarer Orientierungsgrad in Maschinenrichtung erreicht, wohingegen bei der Probe E3 die geringsten planaren Orientierungsgrade aller Proben gefunden wurden (mit Ausnahme der Probe A1). Dieses Ergebnis spricht für die Bedeutung des Wassers im Zusammenhang mit der Orientierung von BC infolge Trocknung. Die Probe E1 (LMA Glycerin) neigt – trotz isometrischer Trocknung – zu einer ähnlichen planaren Orientierung in M- und T-Richtung.

Bei der axialen Orientierung sind die Unterschiede der Probenserie E geringfügig: E1 weist im Vergleich der Proben E2 und E3 eine etwas bessere axiale Orientierung auf.

4.4.6 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen (Kap. 3.4.1) aller Bakteriencellulosevliese der Serien A, B und D besitzen das typische Mikrofibrillarnetzwerk der Bakteriencellulose und lassen nur wenig Einfluß der Orientierung auf die Anordnung der Mikrofibrillarbänder erkennen.

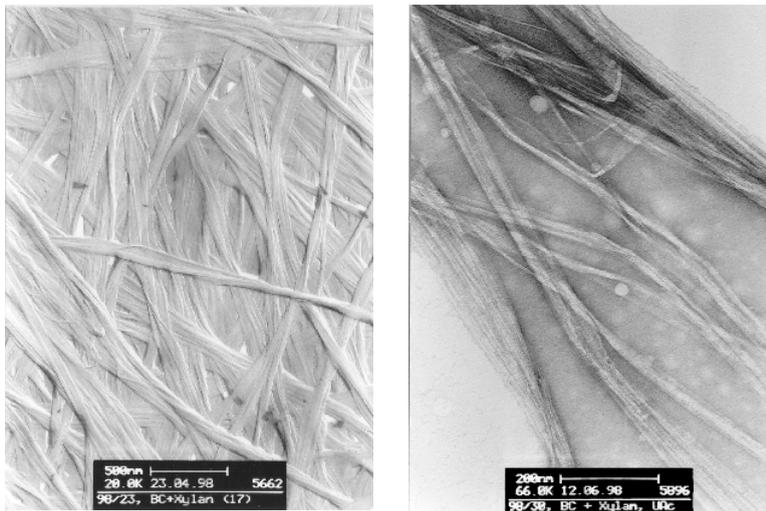


Abb. 4-28 Oberflächenabdruck der Probe D1 (Aufnahme links) und Negativkontrastierung der Probe D2 (Aufnahme rechts).

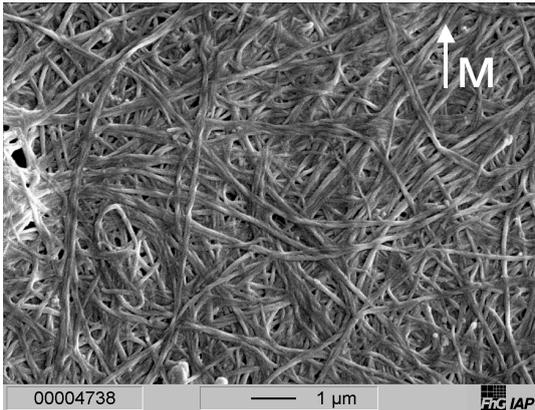
Aus den Aufnahmen (Abb. 4-28) wurden Mikrofibrillarbandbreite (Oberflächenabdruck) und Mikrofibrillenbreite (Negativkontrastierung) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-5 aufgeführt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergaben nicht die aus der Literatur zu erwartenden signifikanten Unterschiede in der Mikrofibrillarbandbreite bzw. Einzel-Mikrofibrillenbreite der BC infolge des 0.3%igen Xylan-Zusatzes zum Nährmedium.

Tab. 4-5 Mikrofibrillarbandbreite und Mikrofibrillenbreite der untersuchten Proben

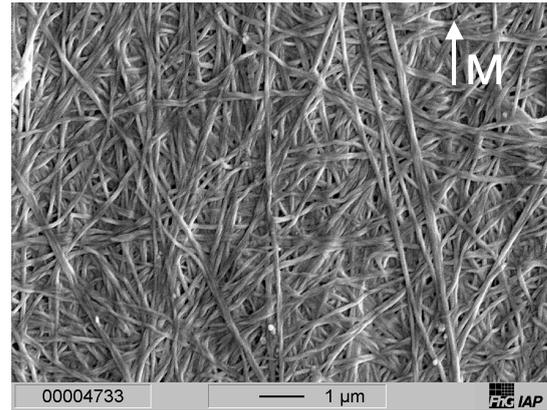
| | Oberflächenabdruck | Negativkontrastierung |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|
| BC-Proben | Mikrofibrillarbandbreite [nm] | Mikrofibrillenbreite [nm] |
| Serie B | | |
| B1 | 99 ± 32 | 5.6 ± 1.9 |
| Serie D | | |
| D1 | 103 ± 33 | — |
| D2 | — | 6.2 ± 2.5 |

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

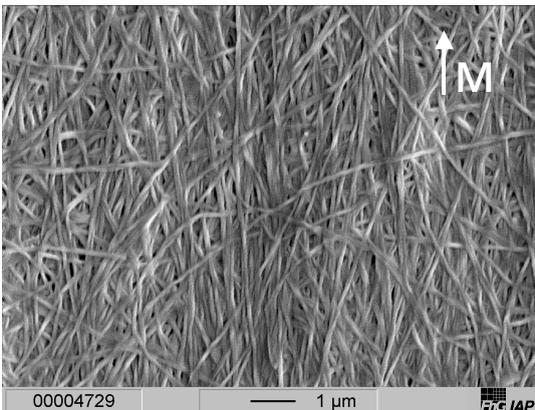
Während bei den gereckten Proben der Reihen A und B keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu einer ungereckten Standard-BC bezüglich einer Deformation des Mikro-
fibrillarnetzwerkes gefunden werden konnten, lassen REM-Aufnahmen der Probenserie C
mit steigendem Reckgrad einen zunehmenden Einfluß auf das Mikrofibrillarnetzwerk der
Bakteriencellulose erkennen.



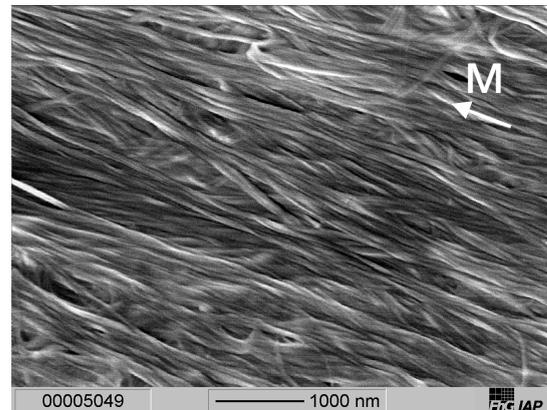
C1, eingespannt



C2, Reckverhältnis 8.5 %



C3, Reckverhältnis 20 %



C4, Reckverhältnis 45 %

Abb. 4-29 REM-Aufnahmen von BC-Proben der Serie C mit unterschiedlichem Reckgrad.

Schon die eingespannte Probe C1 der Abb. 4-29 (Aufnahme links oben) läßt eine schwache Tendenz zur Ausrichtung eines Teils der Mikro-
fibrillen in Reckrichtung erkennen; ein anderer Teil liegt unter verschiedenen Winkeln mehr oder weniger verkippt zur Reckrich-
tung. Bei der Probe C2 (Aufnahme rechts oben) sind die Mikro-
fibrillen wesentlich ge-
streckter unter kleineren Winkeln zur Reckrichtung verkippt, was mit der Tatsache der
bimodalen röntgenographischen Orientierungsverteilung (Abb. 4-24) korrespondiert. Auch

ist eine Verdrillung der Mikrofibrillen bei einigen der gestreckten Mikrofibrillen zu beobachten. Bei einer Erhöhung des Reckverhältnisses verstärkt sich die Ausrichtung der Mikrofibrillen in Reckrichtung weiter (Probe C3, Aufnahme links unten), die Verkipfungswinkel nehmen ab, was ebenfalls in der Verteilungskurve der Abb. 4-24 in der Abnahme der Winkellage der Maxima der bimodalen Verteilung zu beobachten ist. Bei dem höchsten angewendeten Reckgrad von 45 % bei der Probe C4 (Abb. 4-29, Aufnahme rechts unten) sind die Mikrofibrillen weitgehend parallel ausgerichtet und wirken im Vergleich zu den anderen Aufnahmen aber unschärfer, was wahrscheinlich durch Anquellung oder Anlöseeffekte der Cellulose durch die NaOH-Lösung bedingt ist. Übersichtsaufnahmen mittels TEM und REM lassen erkennen, daß bei den Proben C1-C3 das Mikrofibrillarnetzwerk durch die NaOH-Behandlung nicht angegriffen wurde, während bei der Probe C4 partielle Auflösungserscheinungen der Mikrofibrillarstruktur zu beobachten sind. Gut erkennbar ist die Verdrillung der Mikrofibrillarbänder. Das Verteilungsmaximum in Abb. 4-24 liegt exakt in Reckrichtung, weist keinerlei Aufspaltung und eine hohe Intensität und eine geringe Verteilungsbreite auf.

4.4.7 Mechanische Prüfung

Die mechanischen Eigenschaften in Probenlängsrichtung (Reckrichtung) wurden mittels Universalzugprüfgerät der Fa. Zwick ermittelt. Aus den Spannungsdehnungskurven wurde die Bruchspannung σ_{\max} , die Bruchdehnung ϵ_{\max} sowie der maximale Elastizitätsmodul E in Zugrichtung ermittelt. Wegen der nur geringen Einzelprobenzahl (i. allg. 3) haben die Mittelwerte nicht die übliche (mind. 5 Proben) statistische Sicherheit. In der Tab. 4-6 sind neben den jeweiligen Mittelwerten auch die gefundenen Maximalwerte angegeben.

Die beste Korrelation zwischen zunehmendem Reckgrad und verbesserten mechanischen Eigenschaften zeigt die Serie B (Tab. 4-6). Bei der Festigkeit kann eine Steigerung von 90 % bezogen auf die eingespannte Probe B2 erzielt werden, bei dem E-Modul eine Steigerung von 140 % für die Mittelwerte, für die Bestwerte sogar um 200 %. Hinsichtlich der Festigkeit wurde in der Probenserie C ein Maximalwert (581 MPa) in Reckrichtung erreicht. Dennoch ist in dieser Reihe die Korrelation zwischen Orientierung und mechanischen Eigenschaften (nicht zuletzt aufgrund der fehlenden Statistik) unklarer. Probe C3 zeigt eine gegenüber der Probe C2 verschlechterte Festigkeit und einen geringeren E-Modul. In der Serie E sind die schlechtesten Werte der mechanischen Eigenschaften zu

finden. Die Probe E3 (LMA Isobutanol) weist im Vergleich zu den Proben der anderen Reihen sowohl bei der Festigkeit als auch beim E-Modul deutlich erniedrigte Werte auf.

Tab. 4-6 Mechanische Eigenschaften der gereckten BC-Proben: Bruchspannung σ_{max} , Bruchdehnung ϵ_{max} und Elastizitätsmodul E

| Probe | Reckverhältnis [%] | σ_{max} [MPa] | σ_{max} [MPa] | E [GPa] | E [GPa] | ϵ_{max} [%] | ϵ_{max} [%] |
|----------------|--------------------|----------------------|----------------------|---------|----------|----------------------|----------------------|
| | | Mittel | Bestwert | Mittel | Bestwert | Mittel | Bestwert |
| Serie B | | | | | | | |
| B2 | 0 (eingespannt) | 150 | 197 | 10.6 | 11.1 | 2.2 | 2.8 |
| B3 | 5 | 215 | 262 | 15.3 | 16.6 | 2.6 | 3.1 |
| B4 | 10 | 265 | 325 | 18.2 | 18.5 | 2.5 | 3.1 |
| B5 | 15 | 285 | 337 | 25.2 | 33.5 | 2.0 | 2.6 |
| Serie C | | | | | | | |
| C1 | 0 (eingespannt) | 132 | 200 | 5.0 | 5.9 | 3.4 | 4.7 |
| C2 | 8.5 | 447 | 509 | 22.0 | 23.5 | 3.3 | 3.8 |
| C3 | 20 | 269 | 325 | 16.0 | 17.5 | 2.5 | 2.9 |
| C4 | 45 | - | 581 | - | 18.5 | - | 5.6 |
| Serie D | | | | | | | |
| D4 | 10 | 273 | 297 | 26.0 | 27.7 | 1.7 | 1.8 |
| Serie E | | | | | | | |
| E2 | 5 | 119 | 180 | 10.9 | 17.7 | 1.5 | 1.7 |
| E3 | 5 | 78 | 95 | 4.0 | 5.9 | 3.8 | 5.1 |

4.5 Untersuchungen zur übermolekularen Struktur

4.5.1 Experimentelles

Um den Einfluß einer Kristallitorientierung auf übermolekulare Strukturparameter wie Kristallinität, Unordnungsparameter, Kristallitgrößen und Winkellagen zu untersuchen, wurden die getrockneten BC-Vliese aus Kap. 4.4.2 am Siemens D5000 Diffraktometer in symmetrischer Transmission unter Verwendung monochromatischer (Ge(111)-Monochromator) Cu-K_α-Strahlung [40 kV, 30 mA] im 2θ-Winkelbereich von 4°-104° vermessen. Zur Korrektur der Luftstreuung und instrumenteller Einflüsse wurde eine Parasitärstreu- kurve unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Röntgendiffraktogramme wurden auf parasitäre Streuung, Absorption, Polarisierung und Compton-Streuung korrigiert. Der verbleibende amorphe Streuuntergrund, der bei der Kristallitbestimmung stört, wurde mit Hilfe des am IAP entwickelten Programms WAXS7 abgetrennt, das auf der Methode von Ruland/Vonk basiert [67, 68].

Aufgrund des knappen Probenmaterials konnten die Proben nicht isotropiert werden. Daher wurden richtungsabhängige Messungen an den orientierten BC-Vliesen durchgeführt, indem jedes BC-Vlies zweimal in symmetrischer Transmission vermessen wurde und zwar einmal parallel zur Reckrichtung (M) und einmal in der dazu senkrechten Richtung (T), um beide Extrema der Orientierung zu erfassen. Die Intensität der gemessenen Streu- kurven differiert in Abhängigkeit von der in der jeweiligen Probenrichtung (M oder T) vorliegenden Kristallitorientierung. Aus diesem Grund stellen die ermittelten (linearen) Strukturparameter keine absoluten Werte dar und lassen lediglich relative Aussagen über strukturelle Effekte in der betrachteten Richtung zu.

Die in den Richtungen M und T ermittelten Strukturparameter können aber durchaus als Vergleichsparameter dienen, um den Einfluß von geringer bzw. hoher Kristallitorientierung auf die übermolekulare Struktur zu untersuchen.

Nach den durchgeführten Korrekturen wurden aus den Röntgeninterferenzen Reflexlagen, Kristallinitäten und Kristallitgrößen bestimmt. Abb. 4-30 zeigt die korrigierten Streukurven von Bakteriencellulose, deren Orientierung in Kap. 4.4 charakterisiert wurde.

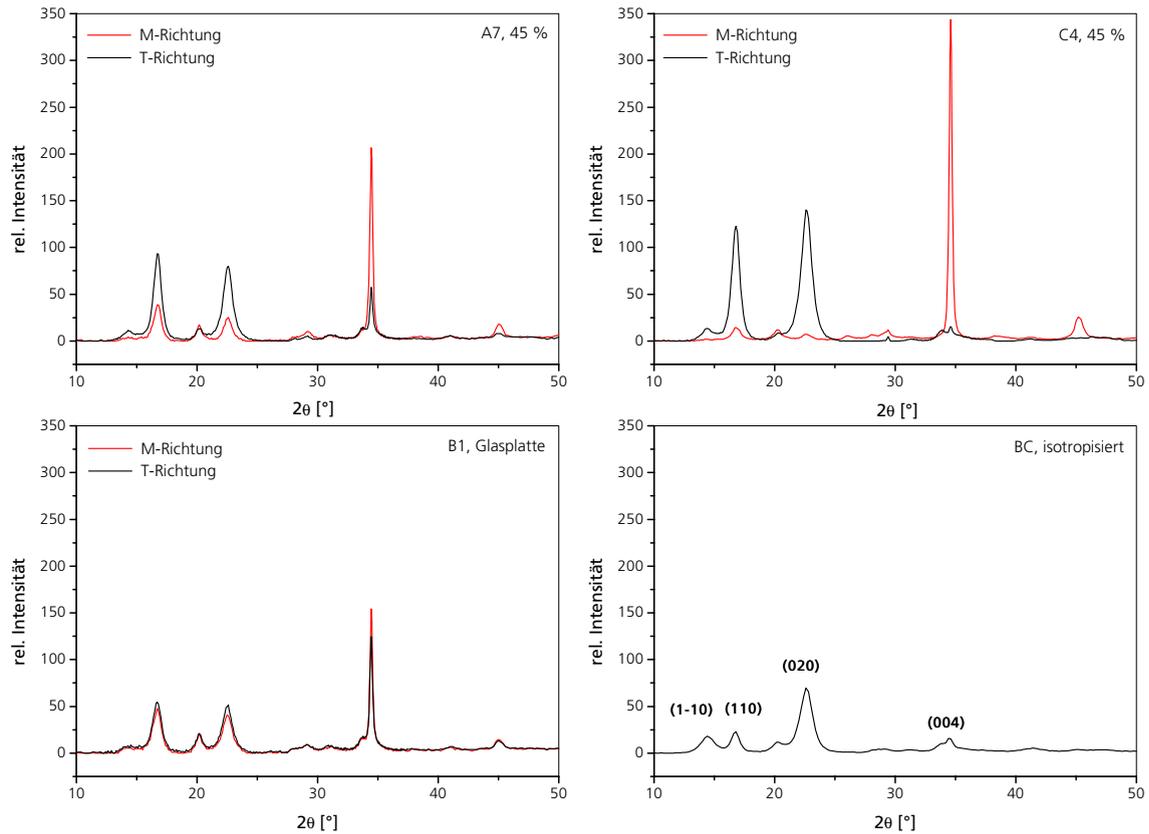


Abb. 4-30 Korrigierte Streukurven von Bakteriencellulosevliesen mit unterschiedlich hohem axialen Orientierungsgrad in jeweils zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen M (Maschinenrichtung) und T (transversale Richtung).

Ein Vergleich der Streukurven der Probe B1 (Trocknung auf einer Glasplatte) und der isotropisierten Bakteriencellulose läßt sehr anschaulich den Einfluß einer uniplanaren Orientierung auf die Röntgenintensitäten der Hauptreflexe erkennen. Im isotropen Fall weist der (020)-Reflex aufgrund der hohen Besetzungsdichte die höchste Streuintensität auf; die beiden lateralen Reflexe (1-10) und (110) haben eine etwa gleich hohe Intensität. Das Verhältnis der Intensität beider Reflexe wird daher auch benutzt, um die Güte einer Isotropisierung und grob eine vorliegende Orientierung abzuschätzen [97]. Durch die uniplanare Orientierung der (1-10)-Netzebenenchar ist in symmetrischer Transmission die Intensität des (1-10)-Peaks stark vermindert, während die des (110)-Reflexes sich erhöht. Durch die uniplanare Orientierung liegen auch wesentlich mehr Ketten in der Proben-ebene als es bei einer isotropen Probe der Fall ist, wie die erhöhte Intensität des (004)-Kettenreflexes der Probe B1 im Vergleich mit der isotropen Probe zeigt. Eine Gleichverteilung der Ketten in der Vliesebene wird durch die nur geringen Intensitätsunterschiede in den beiden Richtungen M und T der Probe B1 angezeigt. Kommt zur uniplanaren Orientierung noch ein axialer Anteil hinzu (z. B. durch uniaxiale Reckung) werden die Ketten in

Reckrichtung (unvollständig) ausgerichtet, wie am Beispiel der hochorientierten Probe A7 (45 % Reckgrad) zu erkennen ist. In der transversalen Richtung T vermindert sich hingegen der Anteil der Ketten, wie man aus Vergleich der Streukurven der Proben A7 und B1 erkennen kann. Erst bei der Probe C4 ist eine nahezu vollständige Orientierung der Ketten in Reckrichtung erreicht, wie aus der extrem hohen Intensität des (004)-Reflexes in M-Richtung und der nahezu fehlenden Intensität in T-Richtung zu erkennen ist.

4.5.2 Ermittlung der Reflexlagen

Zur Bestimmung der genauen Winkellagen der Röntgeninterferenzen wurden die auszuwertenden (hkl)-Reflexe vom Untergrund separiert und überlappende kristalline Peaks unter Verwendung der Pearson VII-Funktion getrennt. Die Reflexlagen wurden mit Hilfe der Programme Peakfit (V.3.18, Jandl-Software) und WAXS7 (IAP) bestimmt. Zur Korrektur der Nullpunktverschiebung wurde als externer Standard ein Si-Eichpräparat verwendet, eine Eichgerade ermittelt und mit dieser nach Ermittlung der Winkelverschiebungsbeträge $\Delta 2\theta$ die ermittelten Winkellagen korrigiert.

Die Reflexlagen der in Transmission intensitätsstarken Netzebenen (110), (020) und (004) der Bakteriencellulose konnten mit einem Fehler von $\Delta 2\theta \leq 0.01^\circ$ bestimmt werden. In den Richtungen M und T wurden keine Winkelverschiebungen der Reflexe gefunden. Die bestimmten d-Werte liegen in folgenden Bereichen:

$$(110) = 16.68^\circ \dots 16.69^\circ \ 2\theta \quad (d = 5.315 \dots 5.312 \text{ \AA})$$

$$(020) = 22.51^\circ \dots 22.55^\circ \ 2\theta \quad (d = 3.950 \dots 3.943 \text{ \AA})$$

$$(004) = 34.43^\circ \dots 34.46^\circ \ 2\theta \quad (d = 2.605 \dots 2.603 \text{ \AA})$$

Die ermittelten Reflexlagen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Präzisionsmessungen, die von Wada [98] mit Hilfe der Synchrotronstrahlung an Bakteriencellulose durchgeführt wurden ($d_{(110)} = 5.31 \text{ \AA}$, $d_{(020)} = 3.94 \text{ \AA}$).

Obwohl die d-Werte fast aller Proben innerhalb der oben gefundenen Bereiche lagen, zeigten die in Tab. 4-7 aufgeführten Proben geringfügige Abweichungen.

Tab. 4-7 Reflexlagen der Hauptinterferenzen in den Richtungen M und T einiger BC-Proben

| Probe | Reckverhältnis [%] | M (110) [2 θ] | T (110) [2 θ] | M (020) [2 θ] | T (020) [2 θ] | M (004) [2 θ] | T (004) [2 θ] |
|----------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Serie A | | | | | | | |
| A7 | 45 | 16.73° | 16.72° | 22.56° | 22.55° | 34.44° | 34.45° |
| Serie D | | | | | | | |
| D1 | Glasplatte | 16.66° | 16.66° | 22.50° | 22.51° | 34.45° | 34.43° |

Bei der Probe D1 ist eine Tendenz zu einer Peakverschiebung des (110)-Reflexes zu kleineren Winkelwerten zu beobachten, während die Probe D2 keine vom ermittelten Bereich abweichenden Reflexlagen zeigt. Bei der Probe A7 wurde eine Verschiebung des (110)-Reflexes zu höheren 2θ -Winkelwerten gefunden. Der (1-10)-Reflex, der bei dieser Betrachtung sehr interessant wäre, konnte aufgrund der Transmissionsgeometrie nicht mit hinreichender Genauigkeit vermessen werden. Im Fall der Probe A7 bedeutet die Winkelverschiebung eine Verkürzung des (110)-Netzebenenabstandes um etwa 0.013 Å, im Fall der Probe D1 eine Aufweitung des Netzebenenabstandes um etwa 0.006 Å.

4.5.3 Bestimmung der Kristallitgrößen

Die Kristallitgrößen wurden aus den Halbwertsbreiten der vom amorphen Untergrund separierten WAXS-Interferenzen nach Scherrer [99] ermittelt. Hierbei werden Gitterstörungen vernachlässigt [33]. Es handelt sich daher um minimale mittlere Kristallitabmessungen (Gewichtsmittel) in der jeweiligen Richtung (Verwendung nichtisotropisierter Proben). Die Ergebnisse sind in Tab. 4-8 aufgelistet.

Die untersuchten Proben weisen in den Richtungen M und T keine signifikanten Kristallitgrößenunterschiede auf, d. h. es ist keine richtungsabhängige Kristallitgrößenverteilung innerhalb der Vliesebene vorhanden. Die auf der Glasplatte getrockneten Proben (A2, B1, D2) und die Probe D4 zeigen eine Tendenz zu größeren Werten für $D_{(004)}$. Insgesamt kann bei einem Vergleich der Proben untereinander keine von den Trocknungsbedingungen beeinflusste Kristallitgrößenänderung festgestellt werden.

Tab. 4-8 Kristallitgrößen $D_{hkl} \perp$ zur (hkl) Netzebene in Maschinen (M)- und transversaler Richtung (T)

| Probe | Reckverhältnis [%] | Kristallitgrößen | | | | | |
|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | $D_{110}(M)$ [nm] | $D_{110}(T)$ [nm] | $D_{020}(M)$ [nm] | $D_{020}(T)$ [nm] | $D_{004}(M)$ [nm] | $D_{004}(T)$ [nm] |
| Serie A | | | | | | | |
| A2 | 0 (Glasplatte) | 11.10 | 10.60 | 9.30 | 9.90 | 31.60 | 32.30 |
| A3 | 0 (eingespannt) | 10.35 | 10.15 | 8.25 | 8.31 | 28.87 | 27.23 |
| A4 | 10 | 10.54 | 10.09 | 7.91 | 8.70 | 31.34 | 29.76 |
| A6 | 40 | 11.41 | 10.94 | 10.44 | 9.24 | 30.52 | 30.60 |
| A7 | 45 | 10.60 | 10.76 | 10.27 | 9.00 | 29.10 | 31.55 |
| A8 | 50 | 10.50 | 10.65 | 9.40 | 8.94 | 29.32 | 28.64 |
| Serie B | | | | | | | |
| B1 | 0 (Glasplatte) | 9.50 | 9.25 | 8.55 | 8.32 | 33.10 | 31.10 |
| B2 | 0 (eingespannt) | 9.41 | 9.72 | 9.34 | 7.90 | 28.66 | 28.79 |
| B3 | 5 | 10.10 | 10.37 | 9.21 | 8.91 | 30.69 | 28.57 |
| B4 | 10 | 9.90 | 10.10 | 9.70 | 8.70 | 29.20 | 28.40 |
| B5 | 15 | 9.90 | 9.90 | 9.30 | 8.30 | 27.90 | 29.80 |
| Serie C | | | | | | | |
| C1 | 0 (eingespannt) | 11.81 | 11.78 | 9.03 | 7.79 | 33.35 | 27.23 |
| C4 | 45 | 9.50 | 10.18 | 9.20 | 7.66 | 29.32 | - |
| C5 | 19 | 9.58 | 9.82 | 9.03 | 7.86 | 26.46 | 26.50 |
| Serie D | | | | | | | |
| D1 | 0 (Glasplatte) | 8.59 | 8.85 | 8.21 | 7.85 | 30.82 | 31.72 |
| D2 | 0 (Glasplatte) | 9.69 | 9.41 | 8.19 | 8.40 | 34.07 | 34.51 |
| D4 | 10 | 10.70 | 10.60 | 8.40 | 8.10 | 36.10 | 33.70 |
| Serie E | | | | | | | |
| E1 | 0 (eingespannt) | 9.69 | 9.80 | 8.96 | 8.24 | 30.12 | 29.69 |

4.5.4 Bestimmung der Kristallinität

Die Ermittlung der Kristallinität x_c und des Unordnungsparameters k wurde nach der Methode von Ruland und Vonk [67, 68] in der auf Cellulose angepaßten Variante [69] bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-9 aufgeführt:

Tab. 4-9 Kristallinitätsgrad x_c und Unordnungsparameter k

| Probe | Reckverhältnis [%] | $x_c \parallel M$ [%] | $x_c \perp T$ [%] | $k \parallel M$ [10^{-2} nm^2] | $k \perp T$ [10^{-2} nm^2] |
|----------------|--------------------|-----------------------|-------------------|--|--|
| Serie A | | | | | |
| A2 | 0 (Glasplatte) | 61 | 62 | 1.9 | 1.4 |
| A3 | 0 (eingespannt) | 70 | 69 | 1.7 | 1.8 |
| A4 | 10 | 69 | 64 | 1.6 | 2.0 |
| A6 | 40 | 64 | 59 | 0.9 | 1.4 |
| A7 | 45 | 68 | 70 | 1.4 | 2.9 |
| A8 | 50 | 60 | 56 | 1.1 | 1.8 |
| Serie B | | | | | |
| B1 | 0 (Glasplatte) | 66 | 71 | 1.6 | 1.7 |
| B2 | 0 (eingespannt) | 61 | 67 | 2.0 | 0.9 |
| B3 | 5 | 68 | 65 | 1.6 | 1.9 |
| B4 | 10 | 67 | 74 | 1.9 | 2.6 |
| B5 | 15 | 67 | 74 | 1.7 | 2.8 |
| Serie C | | | | | |
| C1 | 0 (Glasplatte) | 69 | 62 | 1.1 | 1.2 |
| C4 | 45 | 89 | 74 | 1.5 | 3.5 |
| C5 | 19 | 66 | 58 | 0.5 | 1.9 |
| Serie D | | | | | |
| D1 | 0 (Glasplatte) | 73 | 73 | 1.8 | 1.6 |
| D2 | 0 (Glasplatte) | 66 | 71 | 1.0 | 0.8 |
| D4 | 10 | 66 | 69 | 1.6 | 1.5 |
| Serie E | | | | | |
| E1 | 0 (eingespannt) | 71 | 75 | 1.4 | 2.0 |

Die ermittelten Kristallinitäten liegen in dem Bereich von 60-70 % mit Ausnahme der Proben D1 und E1, die eine etwas höhere Kristallinität aufweisen, und der Probe C4 mit einer deutlich erhöhten Kristallinität. Beim Vergleich der Werte für die beiden Richtungen M und T kann keine Abhängigkeit der Kristallinität von der betrachteten Richtung ermittelt werden. Eine Ausnahme stellt die hochorientierte Probe C4 dar, die in M-Richtung die außergewöhnlich hohe (lineare) Kristallinität von 89 % erreicht. In T-Richtung ist die ermittelte Kristallinität x_c mit 74 % wesentlich niedriger, liegt aber immer noch deutlich über dem Durchschnitt. Als Ursache kann eine Teilkristallisation amorpher Bereiche angenommen werden, die durch die kombinierte NaOH-Behandlung zunächst angelöst werden und dann unter hoher Spannung kristallisieren. Der in M-Richtung gefundene kleinere

Unordnungsparameter k spricht für eine verbesserte kristalline Ordnung (weniger Gitterstörungen). Insgesamt weist der ermittelte Unordnungsparameter k in M-Richtung eine Tendenz zu kleineren Werten auf (Ausnahme Probe B2).

4.6 Schlußfolgerungen

Untersuchungen von Bakteriencellulose im initialfeuchten Zustand mittels Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie und NMR-Spektroskopie ermöglichen es, ein Modell der übermolekularen nanofibrillären Struktur eines frühen Stadiums der Strukturbildung abzuleiten. Es konnte gezeigt werden, daß im hochgequollenen BC-Vlies überwiegend Cellulose I_α als wasserfreie Kristallmodifikation vorliegt. Demnach ist es wahrscheinlich, daß *in statu nascendi* der Prozeß der Kristallisation eng mit dem der Polymerisation verbunden ist. Theorien, die eine Hydratation einzelner Makromoleküle, die Bildung einer wasserhaltigen Kristallmodifikation oder einer amorphen Mesophase annehmen, konnten hiermit nicht bestätigt werden.

Die uniplanare Orientierung der (1-10)-Netzebenenschar ist eine charakteristische Eigenschaft nativer und regenerierter Cellulose in Vlies- oder Filmform. Bei Texturuntersuchungen an lufttrockener Bakteriencellulose in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen (Kap. 4.4) wurde gefunden, daß der Anteil parallel zur Vliesoberfläche orientierter (1-10)-Netzebenen nahezu konstant bleibt und damit unabhängig von den Trocknungsbedingungen ist.

Werden die Trocknungsbedingungen variiert, wie z. B. durch uniaxiale Reckung, der Trocknung auf einer Glasplatte, oder wird der Wasseranteil der Proben durch mechanisches Abpressen reduziert, werden die Orientierungsparameter OG_M (uniplanarer Orientierungsgrad in M-Richtung) bzw. OG_T (uniplanarer Orientierungsgrad in T-Richtung) verändert, wobei gefunden wurde, daß eine verbesserte planare Orientierung der Netzebenen in M-Richtung mit einer reduzierten Vorzugsorientierung in transversaler Richtung verbunden ist. Ein Grenzwert für OG_M von ca. 0.88 konnte bei Proben der Trocknungsreihen A und B (initialfeuchte bzw. abgepreßte BC-Proben) ermittelt werden (Kap. 4.4.5.2 bzw. Kap. 4.4.5.3). Durch Recken der feuchten BC-Vliese in NaOH-Lösung (Serie C, Kap. 4.4.5.4) kann der Orientierungsparameter OG_M auf 0.92 erhöht und damit eine engere Verteilungsbreite der Netzebenen in M-Richtung erzielt werden, was jedoch wiederum mit einer deutlichen Verringerung der Orientierung der Netzebenen in der transversalen Richtung verbunden ist ($OG_T = 0.68$). Der Anteil der planar orientierten Netzebenen bleibt auch bei der Serie C konstant (Abb. 4-20). Grenzen der uniplanaren Orientierung werden offensichtlich durch das bei den elektronenmikroskopischen

Untersuchungen beobachtete Verdrillen der Cellulosemikrofibrillen gesetzt, was insbesondere im Zusammenhang mit den hochgradig axial orientierten Proben der Serie C deutlich wurde, die senkrecht zur Reckrichtung eine breite Verteilung der (1-10)-Netzebenen zeigen.

Bei Texturmessungen an feuchten Proben mit einem Wassergehalt von ca. 75 % konnte im Vergleich zu trockenen BC-Proben ein verminderter Anteil uniplanar orientierter Netzebenen und eine höhere Verteilungsbreite der (1-10)-Netzebenen bestimmt werden ($OG_M = 0.792$), was als ein Hinweis gedeutet werden kann, daß die uniplanare Orientierung erst während der Trocknung ausgebildet wird oder zumindest mit zunehmender Trocknung zunimmt.

Aus der Anordnung der Celluloseketten in der Elementarzelle wird deutlich, daß im Vergleich zur (110)-Netzebenenschar die (1-10)-Netzebenen die größere Anzahl von Hydroxylgruppen an der Oberfläche aufweisen [100]. Die in diesen Kristalloberflächen stärker gebundenen Wassermoleküle bewirken offensichtlich eine Orientierung der Mikrofibrillen, bevor sie zuletzt infolge der Trocknung abgespalten werden. Da die sekundären Valenzen der Cellulose den OH-Gruppen zugeschrieben werden, sollten die Seiten der Kristallite parallel zur (1-10)-Ebene die größten Valenzkräfte haben, was den Schluß zuläßt, daß die polaren Hydroxylgruppen der Cellulose zumindest teilweise für die Orientierungseigenschaften der (1-10)-Fläche der Cellulose verantwortlich sind.

Der ideale uniplanar-axiale Orientierungszustand ist die höchstmögliche Form der einheitlichen Orientierung polykristalliner Materialien. Es ist möglich, durch Reckung von BC eine uniplanar-axiale Textur zu erzeugen, wobei die Verteilungsbreite und der Anteil der axialen Orientierungskomponente von den Reckbedingungen abhängen. Die erreichbare axiale Orientierbarkeit bei unbehandelten BC-Proben (Reihe A und B) ist jedoch aufgrund der nur begrenzten mechanischen Deformierbarkeit des Mikrofibrillarnetzwerkes nicht ideal und liegt bei der höchstorientierten Probe A7 (45 % Reckgrad) bei $OG_{004} = 0.67$ und $OGI_{004} = 0.49$.

Die axiale Orientierbarkeit der Mikrofibrillen wird wesentlich verbessert, wenn zusätzlich interfibrilläre Wasserstoffbrückenbindungen gelöst werden. Es wurde gezeigt, daß dies durch eine NaOH-Behandlung der Bakteriencellulose bei gleichzeitiger axialer Deformation möglich ist. Bei gleichem Reckgrad (Probe C4, 45 %) konnte im Vergleich zur unbehandelten Probe (Probe A7, 45 %) eine engere Verteilung ($OG_{004} = 0.85$) und vor allem ein

deutlich erhöhter Anteil ($OGI_{004} = 0.82$) von in Reckrichtung orientierten Ketten gefunden werden. Bemerkenswert sind bei dieser Probe die in beiden Richtung ermittelten (linearen) Kristallinitäten, die deutlich über dem Durchschnitt liegen. Konnte bei allen anderen Proben kein Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Kristallinität gefunden werden, so sind die bei der Probe C4 erhöhten (linearen) Kristallinitäten wahrscheinlich auf eine Teilkristallisation amorpher Bereiche zurückzuführen, die unter hoher Spannung kristallisieren und vergleichsweise leichter zu orientieren sind.

Bei mittleren Reckgraden wurde in der Serie C eine symmetrische Aufspaltung der Maxima der axialen Orientierungsverteilungskurven in Reckrichtung gefunden, die an den spiraligen Aufbau von Zellwänden bei Pflanzenzellen erinnert. Die durch hohe Reckgrade und NaOH-Behandlung erreichte, weitgehend uniplanar-axiale Orientierung wurde durch REM-Aufnahmen bestätigt. Hiermit ist erstmals eine einkristallartige Orientierung von Bakteriencellulose aufgezeigt worden, die weitere Möglichkeiten z. B. eine Kristallstrukturanalyse eröffnen dürfte. Die gefundene Verdrillung der Fibrillenbänder stellt jedoch eine grundsätzliche Einschränkung für die erreichbare Perfektion der Einkristallorientierung dar, die durch Verwendung eines Bakterienstammes, der keine Verdrillung produziert, weiter zu verbessern ist.

5 Untersuchungen an Blasfolien

5.1 Einleitung

Folien aus Regeneratcellulose (Zellglas) werden traditionell nach dem Viskoseverfahren (Cellophan) und dem Cuoxamverfahren (Cuprophan) hergestellt. Trotz der spezifisch vorteilhaften Eigenschaften dieser Materialien ist ihre wirtschaftliche Bedeutung in den letzten Jahrzehnten im Verpackungsbereich erheblich zurückgegangen, wobei sich insbesondere hohe Kosten und beträchtliche Umweltbelastungen im Herstellungsprozeß negativ auswirkten. Heute noch wichtige Einsatzgebiete von Cellulosefolien sind Wursthüllen und Membranen für die Stofftrennung (Dialyse). Umfassende Untersuchungen zur übermolekularen Struktur und zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der traditionellen Cellulosefolien stammen aus den sechziger Jahren. In einer Serie von Arbeiten haben dabei Jayme und Balsler [101 - 104] die Morphologie der Folien mittels Elektronenmikroskopie aufgeklärt, grundsätzliche Unterschiede zwischen Cellophan und Cuprophan aufgezeigt und Bezüge zu den unterschiedlichen Herstellungsverfahren und Eigenschaften hergestellt. Die für Cellulosefolien charakteristische Kristallitorientierung (Textur) wurde bereits früh von Sisson [2] aufgeklärt; weiterführende Arbeiten zur Strukturbildung von Cellophan unter besonderer Berücksichtigung von Orientierung und lateraler Ordnung der Cellulosemoleküle erfolgten z. B. durch Haskell [105, 106] und Miller [107].

Eine neue Möglichkeit der Verarbeitung von Cellulose bietet das Aminoxidverfahren [108], bei dem eine Lösung von nicht derivatisierter Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) und Wasser in einem Luftspalt verformt und anschließend im einfachsten Fall in Wasser ausgefällt wird.

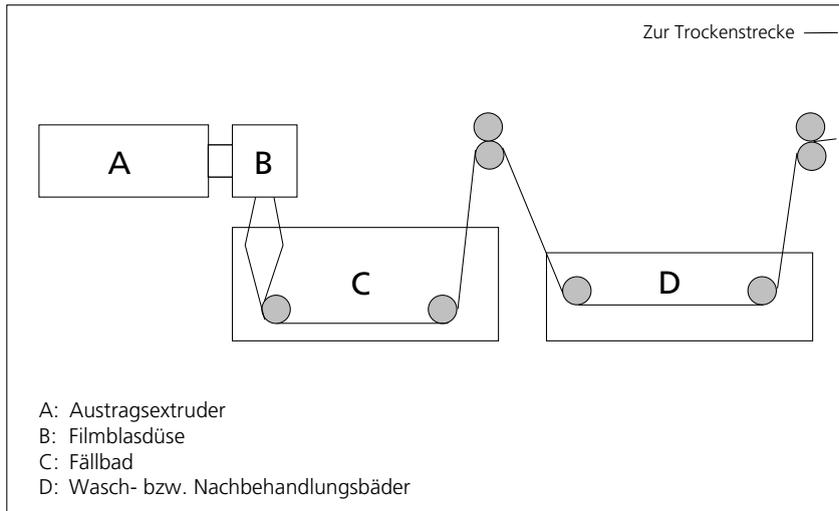


Abb. 5-1 Blockschema des eingesetzten Verfahrens zur Herstellung von Blasfolien.

In Abb. 5-1 ist das eingesetzte Verfahren zur Herstellung von Celluloseblasfolien als Blockschema dargestellt. Die auf übliche Weise hergestellte Cellulose-NMMO-Lösung [109] wird in einem Extruder auf die Verarbeitungstemperatur temperiert und über eine Entgasungs- und Filtereinheit zur Filmblasdüse transportiert. Die Filmblasdüse ist nach unten auf das Koagulationsbad gerichtet. In dem Koagulationsbad wird der Folienschlauch über eine erste Galette geführt und dabei zusammengelegt. Es schließen sich weitere Waschbäder zur Entfernung des restlichen NMMO an.

Durch Aufbringen eines Überdrucks in das Volumen im Luftspalt zwischen Düse und Fällbad ist ein Aufblasen der Folien möglich. Zweckmäßig dabei ist es, wenn das Innenvolumen des Schlauches ebenfalls mit einem Fällmittel gefüllt und über eine geeignete Vorrichtung kontinuierlich in konstanter Zusammensetzung gehalten wird. Als Fällmittel wird in der Regel Wasser oder wäßrige NMMO-Lösung eingesetzt. Es sind aber auch andere Fällmittel möglich, wobei sich diese innerhalb und außerhalb des Schlauches unterscheiden können.

Mit Hilfe von Röntgenweitwinkeluntersuchungen soll die übermolekulare Struktur und die Kristallitorientierung einer Reihe von Celluloseblasfolien charakterisiert werden, bei denen das Abzugs- und Aufblasverhältnis variiert wurden. Die Ergebnisse sollen in Verbindung mit den ermittelten mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und E-Modul diskutiert werden. Cellophan- und Cuprophanproben aus industrieller Produktion wurden zum Vergleich mit einbezogen.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Probenmaterial

Für die Herstellung der Blasfolien wurde ein Kiefern-Sulfatzellstoff (Buckey V60) mit einem DP (Cuoxam) von ca. 520 eingesetzt; die Cellulosekonzentration der Lösung betrug 9 %. Die Trocknung der Folien erfolgte an Luft unter isometrischen Bedingungen, d. h. bei fixierten Folienlängs- und -querabmessungen. Im Herstellungsprozeß variiert wurden insbesondere das Verhältnis von Längs- und Querverzug.

5.2.2 Röntgenbeugungsmethoden

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung übermolekularer Strukturparameter wie Kristallinitätsgrad und laterale Kristallitgrößen erfolgten an isotropisierten Blasfolien analog den in Kap. 4.5.1 beschriebenen experimentellen Bedingungen.

Zur Charakterisierung der Kristallitorientierung wurden sowohl Planfilmaufnahmen zu Übersichtszwecken in den drei senkrecht aufeinander stehenden Probenrichtungen M, T und N angefertigt als auch am Siemens-Texturgoniometer die Polfiguren der (1-10)-Interferenz in Reflexion ($2\theta = 11.9^\circ$) und die der (110)-Interferenz ($2\theta = 20.1^\circ$) in Transmission vermessen (Kap. 4.4.3).

Probenpräparation

Einige der Folien wiesen nicht die zur Messung am Texturgoniometer erforderliche plane Oberfläche auf, sondern besaßen unebene bis knittrige Oberflächen, die vor allem in Reflexionsstellung die Polfiguren verzerren. Um glatte Oberflächen zu erhalten, wurden die zu vermessenden Folien unter Spannung zwischen zwei für diesen Zweck angefertigte Aluminiumringe eingeklemmt und in den Probenhalter derart eingepaßt, daß die Folienoberfläche genau mit der Probenträgeroberfläche übereinstimmte. Auf diese Weise konnte auch von sehr knittrigen Blasfolien Präparate mit glatten Oberflächen erhalten werden. Durch Vergleichsmessungen zwischen eingespannten und uneingespannten Proben konnte ausgeschlossen werden, daß durch das Spannen trockener Proben eine Textur induziert oder eine vorhandene Textur verändert wird.

Die Probenpräparation für den Transmissionsbetrieb erfolgte in der Regel durch Übereinanderstapeln von 5-8 Folien unter Beachtung der Maschinenrichtung, so daß sich eine Probendicke von ca. 200 μm ergab. Um eine maximale Auflösung zu erreichen, wurde die optimale Anzahl der Folien durch Testmessungen ermittelt.

5.2.3 Mechanische Prüfung

Die mechanischen Eigenschaften in Probenlängsrichtung (Reckrichtung) und quer dazu (transversale Richtung) wurden mittels Universalzugprüfgerät der Fa. Zwick ermittelt (vgl. Kap. 3.4.3). Aus den Spannungs-Dehnungskurven wurde die Bruchspannung σ_{max} , die Bruchdehnung ϵ_{max} sowie der maximale Elastizitätsmodul E in Zugrichtung und transversaler Richtung bestimmt.

5.3 Auswertung und Ergebnisse

5.3.1 Übermolekulare Strukturparameter

Blasfolien weisen wie Cellophan und Cuprophan eine partiellkristalline Struktur mit Cellulose II als kristalliner Phase auf. Aus den korrigierten Streukurven wurden Kristallinitätsgrad und Unordnungsparameter nach der Ruland-Vonk-Methode (Kap. 3.2.1) ermittelt; mittlere Kristallitgrößen wurden mittels Scherrer-Gleichung (Kap. 3.2.2) aus den Halbwertsbreiten separierter Interferenzen unter Vernachlässigung des Gitterstörungseinflusses erhalten [69]. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sind in Tab. 5-1 zusammengestellt. Der (004)-Kettenreflex der Cellulose II-Struktur kann aufgrund seiner geringen Intensität nicht zur Kristallitgrößenbestimmung herangezogen werden (vgl. Kap. 5.3.3).

Tab. 5-1 Parameter der supermolekularen Struktur von partiellkristallinen Cellulosefolien

| Folientyp | Kristallinitätsgrad x_c [%] | k-Faktor [10 ⁻² nm ²] | Kristallitgrößen $D_{(hkl)}$ [nm] | | |
|-----------|----------------------------------|---|-----------------------------------|-------------|-------------|
| | | | $D_{(1-10)}$ | $D_{(110)}$ | $D_{(020)}$ |
| Cellophan | 44.6 | 2.7 | 5.3 | 5.2 | 3.6 |
| Cuprophan | 46.0 | 2.9 | 5.3 | 4.2 | 3.3 |
| Blasfolie | 37.0 - 41.0 | 2.6 - 2.8 | 3.5 - 4.1 | 3.5 - 4.0 | 3.0 - 3.3 |
| BF 1 | 40.2 | 2.5 | — | — | — |
| BF 2 | 40.7 | 2.6 | 3.6 | 4.0 | 3.1 |
| BF 3 | 40.5 | 2.8 | — | — | — |
| BF 4 | 40.5 | 2.8 | 3.5 | 3.9 | 3.0 |
| BF 5 | 37.8 | 2.8 | 4.1 | 3.9 | 3.0 |
| BF 7 | 37.3 | 2.6 | 3.5 | 3.7 | 3.3 |
| BF 10 | 39.5 | 2.7 | 3.4 | 3.5 | 3.3 |

Die Kristallinitätsgrade der untersuchten Cellophan- und Cuprophanfolien liegen um 45 % und unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit der Methodik nicht. Die Kristallinität der Blasfolien aus Aminoxidlösung ist generell etwas geringer, sie liegt bei ca. 40 %. Es treten kaum signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen, in Wasser gefällten Blasfolienproben auf. Der Unordnungsparameter k , der die Gitterstörungen und damit die innere Ordnung der kristallinen Bereiche summarisch erfaßt, liegt für sämtliche Proben im Bereich von 2.5 bis $2.9 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ und damit innerhalb der Fehlergrenze der Auswertung. Weitere Unterschiede zwischen Cellophan und Cuprophan auf der einen Seite und den Blasfolien auf der anderen Seite ergaben sich hinsichtlich der lateralen Kristallitgrößen $D_{(1-10)}$ und $D_{(110)}$, wobei für die Blasfolien im Mittel etwas kleinere Werte im Vergleich zu den konventionellen Produkten gefunden wurden. Die geringen Kristallitgrößenunterschiede zwischen den einzelnen Blasfolien werden als nicht signifikant angesehen.

5.3.2 Planfilmaufnahmen

Abb. 5-2 zeigt charakteristische Planfilmaufnahmen einer Blasfolie, die in unterschiedlichen Richtungen – d. h. senkrecht und parallel zur Folienebene – durchstrahlt wurde.

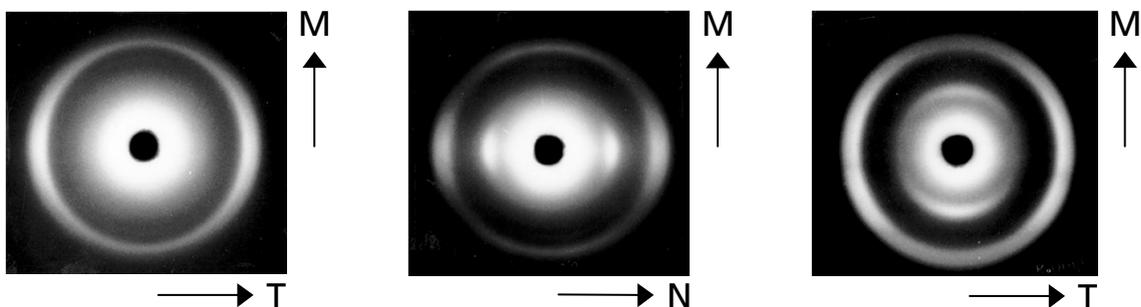


Abb. 5-2 Typische Planfilmaufnahmen von Celluloseblasfolie in unterschiedlichen Durchstrahlrichtungen. Bild links: senkrecht zur Oberfläche; Bild Mitte: parallel zur Oberfläche in T-Richtung; Bild rechts: parallel zur Oberfläche in M-Richtung.

Bei der senkrecht zur Folienebene durchstrahlten Folie im linken Bild tritt die charakteristische (1-10)-Interferenz der Cellulose II nicht auf, während die intensitätsstarke (110)-Interferenz als Überlagerung einer ringförmigen und einer äquatorial angeordneten Komponente erscheint. Das Diagramm spiegelt eine uniplanare Textur mit axialer Komponente wider, bei der die (1-10)-Netzebenen der Kristallite bevorzugt parallel zur Oberfläche orientiert sind, die Celluloseketten in der Folienebene liegen und nur zum Teil in Maschinenrichtung ausgerichtet sind. Der (1-10)-Reflex, der in senkrechter Durchstrahlung

fehlt, tritt bei Durchstrahlung parallel zur Folienoberfläche am Äquator bzw. Meridian auf und läßt Rückschlüsse hinsichtlich des uniplanaren Orientierungsgrades der (1-10)-Netzebenen zu. Aus der unterschiedlichen azimutalen Schärfe der Reflexe kann auf verschiedene Verteilungsbreiten der uniplanar orientierten (1-10)-Netzebenen in Maschinenrichtung und quer dazu geschlossen werden. Die uniplanare Orientierung ist im gezeigten Beispiel in Maschinenrichtung höher, was aufgrund der axialen Komponente der Kettenausrichtung in Maschinenrichtung plausibel erscheint. Da jedoch Filmaufnahmen immer nur Schnitte durch die Verteilungsfunktion der Netzebenennormalen abbilden, sind eindeutige Aussagen über die dreidimensionale Verteilung der Netzebenen nur mit Hilfe von Polfiguren möglich.

5.3.3 Texturuntersuchungen

Orientierung der (1-10)-Netzebenenschar

Generell ist festzustellen, daß bei den untersuchten Blasfolien wie auch bei den Cellophan- und Cuprophanproben das Verteilungsmaximum der (1-10)-Netzebenenschar im Zentrum der Polfigur liegt, was auf eine bei Cellulosefolien generell zu findende uniplanare Kristallorientierung schließen läßt. Die (1-10)-Netzebenen und damit die Moleküllängsachsen der Kristallite sind dabei bevorzugt parallel zur makroskopischen Folienoberfläche orientiert. Unterschiede zwischen den einzelnen Folien ergeben sich in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen hinsichtlich der Breite des Maximums der (1-10)-Netzebenenverteilung entlang ausgezeichneter Richtungen (M und T). Die Abb. 5-3 zeigt die (1-10)-Polfiguren zweier Blasfolien, bei denen das Abzugs- und Aufblasverhältnis unterschiedlich eingestellt wurde (vgl. Tab. 5-2).

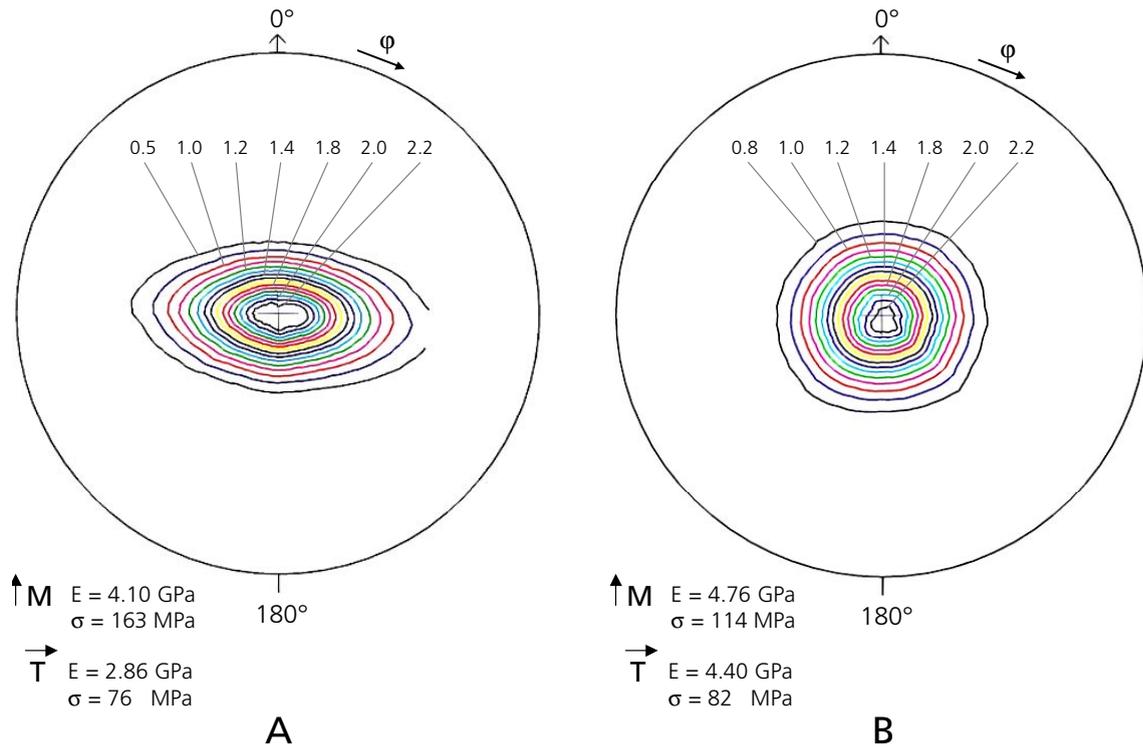


Abb. 5-3 (1-10)-Polfiguren und mechanische Eigenschaften von unterschiedlich hergestellten BlASFolien aus Cellulose. Bild **A**: Abzug in Maschinenrichtung größer als quer dazu (BF7); Bild **B**: Abzug längs und quer ausbalanciert (BF13).

Die elliptische Intensitätsverteilung der (1-10)-Polfigur der BlASFolie BF7 (Abb. 5-3, A), bei der das Abzugs- und Aufblasverhältnis variiert wurde, spiegelt eine engere Verteilung der (1-10)-Netzebenen in Maschinenrichtung (M) und damit einen höheren Grad der uniplanaren Orientierung als in der dazu senkrechten Richtung (T) wider (Tab. 5-2). Die Polfigur der BlASFolie BF13 (Abb. 5-3, B) hingegen zeigt, daß mittels Blasverfahren auch eine uniplanare Orientierung mit nahezu kreisförmigen Höhenlinien der Intensität erreichbar ist, d. h. die Struktur dieser Folie ist durch die Wahl geeigneter Abzugs- und Aufblasverhältnisse in Längs- und Querrichtung nahezu ausbalanciert. Aus den in den Polfiguren jeweils angegebenen Festigkeits- und Modulwerten in Längs- und Querrichtung wird deutlich, daß in beiden Fällen eine gute Korrelation zwischen den ermittelten mechanischen Eigenschaften und der Verteilung der (1-10)-Netzebenen besteht.

Zur quantitativen Charakterisierung wurden konstante ϕ -Schnitte durch die Polfigur in M-Richtung ($\phi = 0^\circ$) und quer dazu ($\phi = 90^\circ$) angefertigt und die uniplanaren Orientierungsparameter OG_M und OG_T (Kap. 4.3.3.3) ermittelt (Tab. 5-2).

Tab. 5-2 Halbwertsbreiten HWB der (1-10)-Netzebenenverteilung und Orientierungsparameter OG_{110}

| Proben-Nr. | Probenherstellung | | HWB [°] | OG_M | HWB [°] | OG_T | OG_T/OG_M |
|---------------------|--------------------|---------|---------|--------|---------|--------|-------------|
| Cuprophan | | | 27.11 | 0.849 | 55.84 | 0.690 | 0.813 |
| Cellophan P300 | | | 32.10 | 0.822 | 40.25 | 0.776 | 0.944 |
| Cellophan P600 | | | 30.39 | 0.831 | 36.73 | 0.796 | 0.958 |
| Abzug längs : quer* | | | | | | | |
| BF 5 | 1 : 4.5 | 1 : 1.2 | 36.27 | 0.799 | 46.74 | 0.740 | 0.926 |
| BF 7 | 1 : 3.0 | 1 : 1.1 | 34.97 | 0.806 | 54.32 | 0.698 | 0.866 |
| BF 8 | 1 : 3.0 | 1 : 1.2 | 35.81 | 0.801 | 46.28 | 0.743 | 0.928 |
| BF 10 | 1 : 3.0 | 1 : 1.6 | 33.68 | 0.813 | 43.96 | 0.756 | 0.930 |
| BF 11 | Variation innere | | 39.13 | 0.783 | 45.34 | 0.748 | 0.955 |
| BF 13 | Luftspaltlänge und | | 43.58 | 0.758 | 44.97 | 0.750 | 0.989 |
| BF 17 | Blasverhältnis | | 37.73 | 0.790 | 43.91 | 0.756 | 0.957 |

* BF5 - BF10, Fällbad: Wasser, Spalt außen: 8 mm, Spalt innen: 1 mm

Vergleicht man die aus den Polfiguren bestimmten normierten Intensitätswerte, liegen für alle untersuchten Blasfolien die Minima im Bereich von 0.45 bis 0.54, die Maxima im Bereich von 2.34 bis 2.73, d. h. der Anteil der uniplanar orientierten (1-10)-Netzebenen bleibt unabhängig von der Probenherstellung in erster Näherung konstant. Lediglich die untersuchten Cellophanfolien weisen leicht erhöhte Maxima auf (3.01-3.35), besitzen also eine vergleichsweise erhöhte Uniplanarität.

Betrachtet man die ermittelten OG_M - und OG_T -Parameter der Tab. 5-2, so läßt sich in der Gruppe der Blasfolien BF11 - B17 eine Tendenz zu ausbalancierten Folien erkennen; die Proben der Reihe BF5 - BF10 besitzen mittlere OG_M -Werte mit steigender Tendenz bei erhöhtem Abzugsverhältnis; bei geringer Orientierung der (1-10)-Netzebenen in T-Richtung ergeben sich relativ anisotrope Blasfolien (BF7), deren Orientierung annähernd mit der von Cuprophan vergleichbar ist.

Orientierung der (110)-Netzebenenschar

Bei gegebener uniplanarer Orientierung ist natürlich die ϕ -abhängige Verteilung der Kettenachsen in der Folienebene von besonderem Interesse. Der zu dieser Bestimmung ideale (004)-Kettenrichtungsreflex erwies sich als zu intensitätsschwach für eine Polfigurermittlung. Anstelle dessen wurde der in Transmissionstechnik intensitätsstärkere (110)-Reflex vermessen, dessen Netzebenennormale senkrecht zur Kettenrichtung liegt und einen Normalenwinkel von 82.24° mit der planar orientierten (1-10)-Ebene bildet, legt man die kristallographischen Parameter von Kolpak [37] zugrunde. Die Polfigur des (110)-Reflexes spiegelt damit in gewisser Weise (um 90° verschoben) auch die Kettenverteilung

in der Folienebene wider. Diese Korrelation wird jedoch um so ungenauer, je breiter die Verteilung der (1-10)-Ebene in T-Richtung ist, da die beiden Netzebenen (1-10) und (110) als gemeinsame Zonenachse die Richtung [001] besitzen und um diese drehbar sind. Es wird also nur der Teil der in M-Richtung orientierten Kettenlängsachsen durch das Maximum des (110)-Reflexes angezeigt, bei dem die (1-10)-Netzebenen parallel zur Probenoberfläche orientiert sind.

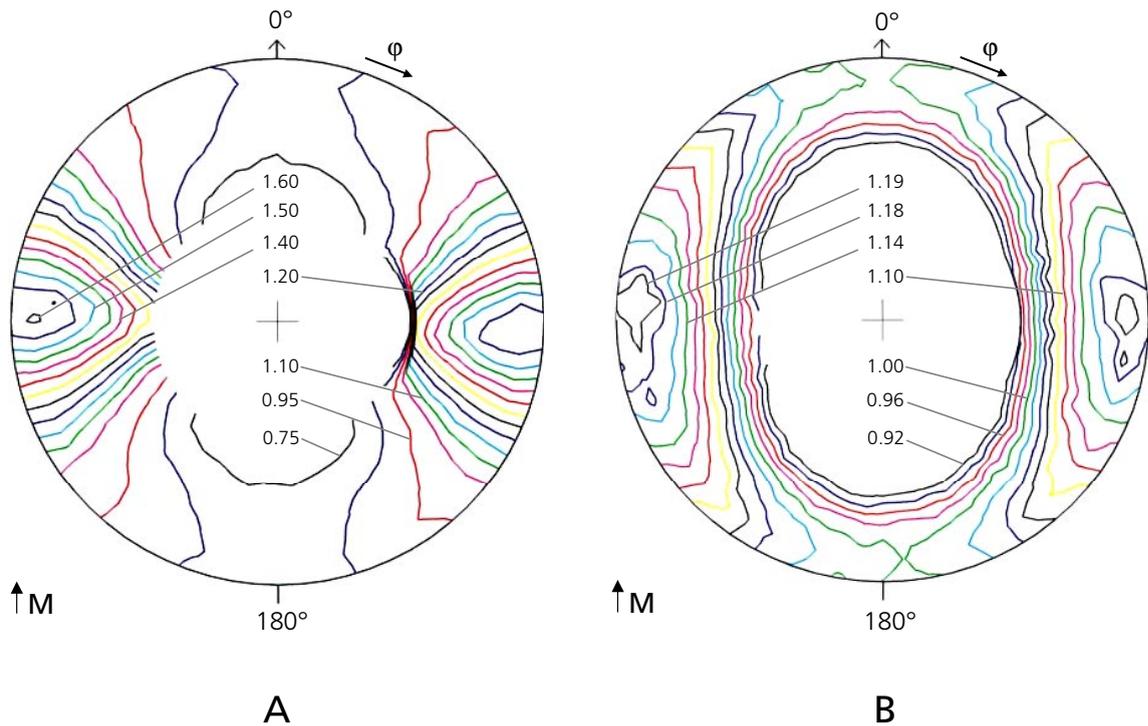


Abb. 5-4 (110)-Polfigur der Blasfolie BF7 mit stark anisotropen Verhalten in M- und T-Richtung (Bild **A**) und der weitgehend ausbalancierten Blasfolie BF13 (Bild **B**).

Die Abb. 5-4 zeigt die (110)-Polfigur der Blasfolie BF7 (Bild A) und BF13 (Bild B) in Transmissionstechnik. Man erkennt in A die bevorzugte Ausrichtung der Ketten in M-Richtung an der engen Verteilung der (110)-Netzebenen mit den scharfen Maxima am Äquator. Im Vergleich zu der Blasfolie BF7 besitzt die biaxial verformte und weitgehend ausbalancierte Blasfolie BF13 eine viel weniger ausgeprägte Orientierung der (110)-Netzebenen und damit eine gleichmäßigere Kettenverteilung in der Folienebene. Dennoch tritt noch ein schwaches Maximum der (110)-Netzebenenverteilung senkrecht zur Maschinenrichtung auf, d. h. eine immer noch leicht bevorzugte Ausrichtung der Kettenachsen in Folielaufrichtung.

Legt man bei konstantem $\chi = 85^\circ$ einen kreisförmigen Schnitt entlang des Kammes der (110)-Polfigur, resultiert hieraus die ϕ -Abhängigkeit der Verteilung mit der Einschränkung, daß diese Korrelation strenggenommen nur bei ideal uniplanarer Orientierung der (1-10)-Netzebenen parallel zur Folienoberfläche gilt. Die Ergebnisse für verschiedene Folien sind in Abb. 5-5 zusammengestellt.

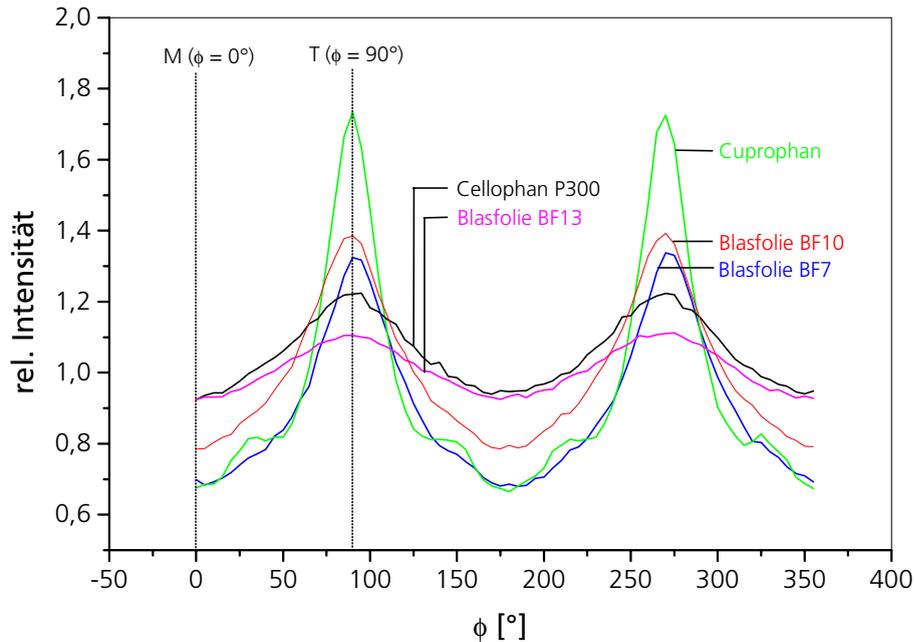


Abb. 5-5 Orientierung der Celluloseketten in der Folienebene (ϕ -scan der (110)-Polfigur bei $\chi = 85^\circ$).

Die Verteilungskurven der (110)-Netzebenen von Cuprophan und der Blasfolie BF7 weisen die höchsten Verteilungsmaxima bei $\phi = 90$ und 270° und den geringsten isotropen Streuuntergrund auf. Beide Folien besitzen damit im Vergleich zu den anderen Folien hohe uniaxiale Texturkomponenten, wobei bei Cuprophan der orientierte Anteil der (110)-Netzebenen höher und etwas weniger breit im Vergleich zur Blasfolie BF7 verteilt ist. Im Vergleich dazu besitzt Cellophan einen höheren Untergrund (isotrop verteilte Ketten in der Folienebene) und schwächere und breitere Peaks der uniaxialen Komponente, was einer besseren Balance von mechanischen Längs- und Quereigenschaften entspricht. Die Blasfolie BF13 besitzt einen der Cellophanfolie vergleichbaren Untergrund, jedoch noch schwächere und breitere Maxima der orientierten Netzebenen. Bei der Blasfolie BF10 ist eine mittlere Orientierung der (110)-Netzebenen durch die Parameterwahl erreicht worden. Anhand der abgebildeten Kurven für Blasfolien wird deutlich, daß die Kettenorientierung in der Folienebene in weiten Bereichen einstellbar ist.

Aus den Halbwertsbreiten der Verteilungskurven wurden wie in Kap. 4.4.4 beschrieben Orientierungsparameter OG_{110} ermittelt. Auch die bei der Bakteriencellulose eingeführte Methode zur Ermittlung eines integralen Orientierungsparameters OGI wurde bei der Auswertung der (110)-Polfigur angewandt, obwohl beachtet werden muß, daß aufgrund des flachen χ -abhängigen Abfalls der Intensitätsmaxima zur Mitte der Polfigur hin ein Teil der orientierten (110)-Netzebenen bei der Normierung über unvollständige Polfiguren nicht erfaßt wird. Trotz dieser Einschränkungen wurde der ermittelte Orientierungsparameter OGI_{110} herangezogen, um im relativen Vergleich Aussagen über die Menge des orientierten Anteils an Celluloseketten zu erhalten. Die Tab. 5-3 zeigt die ermittelten Orientierungsparameter OG_{110} und OGI_{110} .

Tab. 5-3 Halbwertsbreiten HWB der (110)-Netzebenenverteilung und Orientierungsparameter OG_{110} , OGI_{110}

| Proben-Nr. | Probenherstellung | HWB [°] | OG_{110} | OGI_{110} |
|----------------|-------------------------|---------|------------|-------------|
| Cuprophane | | 33.92 | 0.812 | 0.292 |
| Cellophan P300 | | 73.00 | 0.594 | 0.108 |
| Cellophan P600 | | 73.95 | 0.589 | 0.094 |
| | Abzug längs : quer* | | | |
| BF 5 | 1 : 4.5 1 : 1.2 | 63.98 | 0.645 | 0.184 |
| BF 7 | 1 : 3.0 1 : 1.1 | 52.92 | 0.706 | 0.239 |
| BF 8 | 1 : 3.0 1 : 1.2 | 62.00 | 0.656 | 0.188 |
| BF 10 | 1 : 3.0 1 : 1.6 | 58.18 | 0.677 | 0.212 |
| BF 11 | Variation innere | 76.81 | 0.573 | 0.143 |
| BF 13 | Luftspatlänge und Blas- | 85.75 | 0.524 | 0.081 |
| BF 17 | verhältnis | 79.93 | 0.556 | 0.132 |

* BF5 - BF10, Fällbad: Wasser, Spalt außen: 8 mm, Spalt innen: 1 mm

Aus Tab. 5-3 ist zu erkennen, daß generell mit zunehmender Ausrichtung der (110)-Netzebenen senkrecht zur Maschinenrichtung M (OG_{110}) auch die Menge der orientierten Netzebenen deutlich zunimmt (OGI_{110}). Die Blasfolien BF11, BF13 und BF17 weisen ähnlich geringe Werte für OGI auf wie die untersuchten Cellophanfolien. Die Reihe der Proben BF5 - BF10 zeigen hingegen einen höheren Anteil (OGI) orientierter Netzebenen, wobei auch der Orientierungsgrad (OG) erhöht ist.

Die Blasfolie BF13 besitzt mit nur 8 % den geringsten Wert an in T-Richtung orientierten (110)-Netzebenen; bei der Blasfolie BF7 ist dieser Anteil auf 24 % erhöht und steigt beim Cuprophane auf 29 %. Die Zunahme des Orientierungsparameters OGI_{110} ist insgesamt ausgeprägter als die des Parameters OG_{110} , gerade bei einem Vergleich von Proben, die

eine nahezu isotrope oder eine stark anisotrope Kettenverteilung in der Probenebene aufweisen.

5.3.4 Mechanische Eigenschaften

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung sind in Tab. 5-4 zusammengestellt.

Tab. 5-4 Mechanische Eigenschaften verschiedener Folientypen aus Regeneratcellulose

| Proben-Nr. | Festigkeit σ (längs) [MPa] | Festigkeit σ (quer) [MPa] | E-Modul (längs) [GPa] | E-Modul (quer) [GPa] |
|------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Cuprophan | 173 | 45 | 6.9 | 1.4 |
| Cellophan | 5...125* | 75* | 4.7...5.4 | 3.7 |
| Blasfolie | 100 300 | 50 200 | 2 8 | 2 8 |
| BF 1 | 120 | 80 | 2.97 | 1.95 |
| BF 2 | 116 | 78 | 2.76 | 2.36 |
| BF 3 | 148 | 98 | 2.98 | 2.99 |
| BF 4 | 168 | 80 | 3.88 | 2.42 |
| BF 5 | 203 | 109 | 5.40 | 1.60 |
| BF 7 | 163 | 76 | 4.10 | 2.86 |
| BF 8 | 180 | 114 | 3.97 | 4.52 |
| BF 10 | 173 | 149 | 3.99 | 4.87 |
| BF 11 | 149 | 52 | 4.69 | 1.79 |
| BF 13 | 114 | 82 | 4.76 | 4.40 |
| BF 17 | 122 | 78 | 4.90 | 4.62 |

*Herstellerangaben

Die Abb. 5-6 illustriert den Zusammenhang zwischen Kristallitorientierung und mechanischen Eigenschaften. Dargestellt ist am Beispiel von drei Blasfolienproben, wie bei konstantem Längsabzug und damit konstantem Orientierungsgrad in M-Richtung ($OG_M = 0.81$) das Verhältnis von Längs- und Querfestigkeit und von Längs- und Quermodul vom planaren Orientierungsgrad (OG_T) in Querrichtung abhängt. Die verschiedenen planaren Orientierungsgrade OG_T wurden durch die Wahl der Prozeßparameter bei der Blasextrusion, insbesondere durch das Aufblasverhältnis der Schlauchfolien erzeugt.

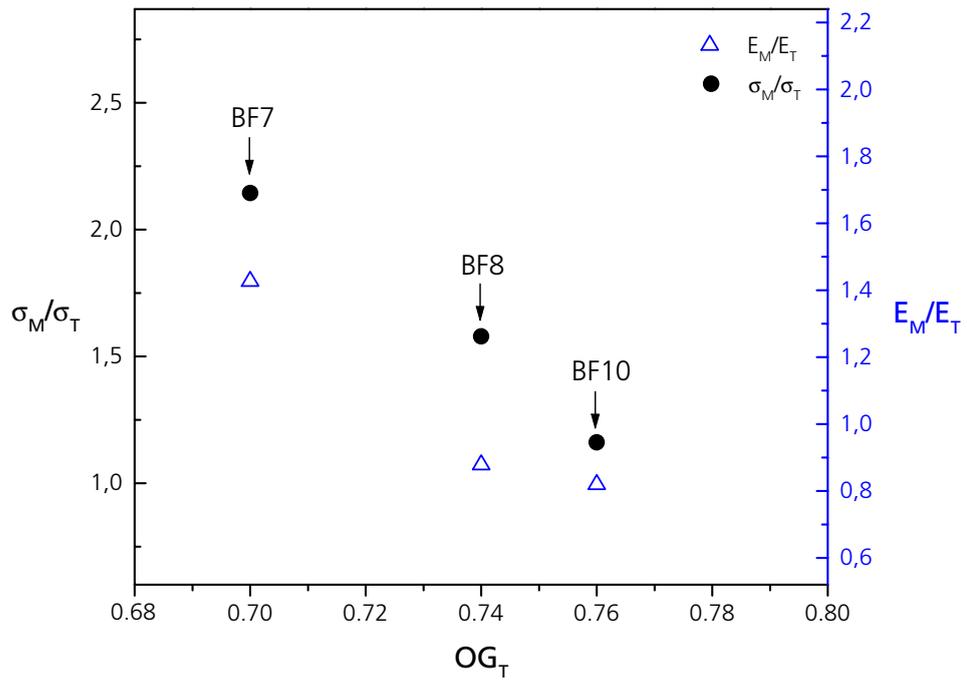


Abb. 5-6 Anisotropie der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom planaren Orientierungsgrad.

6 Zusammenfassung

Bakteriencellulose ist ein natives Biopolymer und gleichzeitig die ideale Modellschubstanz für die Untersuchung der Strukturbildung von Cellulose. Von besonderem Vorteil erweist sich die Möglichkeit der Kultivierung im Labormaßstab und die Reinheit des Syntheseproduktes, das in Form eines hochgequollenen (gelartigen) nanofibrillären Vlieses auf der Oberfläche eines geeigneten Nährmediums gebildet wird. Heute bestehende Vorstellungen zur Biosynthese der Cellulose wurden vor allem an Bakteriencellulose als Modellfall entwickelt, wobei allerdings die Abläufe bei der Polymerisation und der gleichzeitig erfolgenden supermolekularen Strukturbildung noch nicht hinreichend aufgeklärt sind.

Zielstellung der vorliegenden Arbeit war es, die übermolekulare Struktur und die Strukturbildung (self assembling) der Cellulose am Modellfall der Bakteriencellulose (*Acetobacter xylinum*) weiter aufzuklären. Hierbei stand zunächst die Untersuchung früher Stadien der Strukturbildung *in statu nascendi* an hochgequollenen unbehandelten BC-Vliesen im Vordergrund, wobei insbesondere geklärt werden sollte, ob die initialfeuchte Bakteriencellulose bereits kristallisiert ist oder in einem amorphen Zustand vorliegt, ob das Wasser inter- oder intrakristallin gebunden ist und welche strukturellen Änderungen infolge des Wasserverlustes während des Trocknungsprozesses auftreten.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildete die Untersuchung des Einflusses der Trocknungsbedingungen auf den Grad und Typ der Kristallitorientierung der Bakteriencellulose-Vliese. Insbesondere sollte geklärt werden, wie der Strukturbildungsprozeß durch eine Reckung und andere Faktoren (z. B. Zusätze zum Nährmedium wie Xylan, Glycerin, Tensid) während der Trocknung beeinflussbar ist und ob damit die Einstellung einer weitgehend idealen uniplanar-axialen Vorzugsorientierung als höchster Form der gleichsinnigen Orientierung polykristalliner Materialien möglich wird.

In Abhängigkeit vom Orientierungszustand der Bakteriencellulose sollten die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, E-Modul) gemessen werden, wobei insbesondere untersucht werden sollte, welche Maximalwerte bei der Bakteriencellulose erreichbar sind.

Als Hauptuntersuchungsmethode dieser Arbeit wurde die zur Analyse der übermolekularen Struktur geeignete Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) eingesetzt. Die Messungen wurden mittels Planfilmkamera (Übersichtsaufnahmen, Charakterisierung des Textur-

types), Zweikreisdiffraktometer (Ermittlung übermolekularer Parameter wie z. B. Kristallitgrößen und Kristallinität) sowie mittels Vierkreistexturgoniometer (Polfiguren) durchgeführt. Um die frühen Stadien der Strukturbildung von feuchten Bakteriencelluloseproben zu untersuchen, erfolgten zusätzlich Messungen mit Hilfe intensitätsstarker Synchrotronstrahlung (DESY/Hamburg). Als ergänzende Untersuchungsmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit die Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Als Ergebnis der Strukturuntersuchungen der initialfeuchten Bakteriencellulose konnte ein Modell der übermolekularen nanofibrillären Struktur des frühen Stadiums der Strukturbildung abgeleitet werden. Im nie getrockneten Zustand liegen gequollene Mikrofibrillarbänder vor, die aus 5-12 wasserfreien kristallinen Cellulose I_{α} -Untereinheiten (Elementarfibrillen) der Abmessungen 7 nm x 13 nm bestehen, die ihrerseits wiederum von einer Hydrathülle umgeben sind. Die Elementarfibrillen sind entlang der schmalen Kristallflächen (parallel zur (110)-Netzebenenschar) über Wassermoleküle verbunden. Die durchschnittlichen Kristallitgrößen in Kettenrichtung sind viel kleiner (mindestens eine Größenordnung) als die Länge der fibrillären Basiseinheiten; dies ist wahrscheinlich durch das Verdrillen der Mikrofibrillarbänder bedingt, das in EM-Aufnahmen beobachtet werden konnte. Da nachgewiesen wurde, daß Cellulose I_{α} als wasserfreie Kristallmodifikation in wäßriger Lösung gebildet wird, kann geschlossen werden, daß die Kristallisation der Cellulosemoleküle *in statu nascendi* eng mit der Polymerisation oder dem extrazellulären Export der Ketten verbunden ist. Die Hydratation einzelner Makromoleküle und die Bildung einer wasserhaltigen Kristallmodifikation oder Mesophase wird durch diesen gekoppelten Prozeß verhindert. Durch einen Vergleich zwischen feuchten BC-Vliesen und einem adäquat geschichteten Modellsystem kann auf eine im feuchten Zustand vorliegende höhere Ordnung geschlossen werden, die sich während des Trocknungsvorganges verringert (Abnahme der Kristallitgrößen).

Die für Cellulose typische uniplanare Vorzugsorientierung der Kristallite existiert schon im feuchten Zustand, wie sowohl Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung als auch Texturuntersuchungen an abgepreßten BC-Vliesen beweisen. Mit zunehmender Trocknung bildet sich die uniplanare Orientierung weiter aus und zwar nimmt sowohl der Anteil der parallel zur Vliesoberfläche orientierten (1-10)-Netzebenen als auch der Grad uniplanaren Orientierung zu. Alle Proben zeigen im getrockneten Zustand eine uniplanare Textur mit

der (1-10)-Netzebene parallel orientiert zur makroskopischen Probenoberfläche, wobei die realisierte Orientierung entscheidend von der Probenform abhängt, da sich die (1-10)-Netzebenen senkrecht zur Haupttrichtung der Verdunstung orientieren.

An verschiedenen getrockneten Proben konnte mittels Röntgenpolfiguren gezeigt werden, daß der Anteil der uniplanar orientierten Netzebenen unabhängig von der Art der Trocknung konstant bleibt, was durch ein in EM-Aufnahmen beobachtetes Verdrillen der Mikrofibrillarbänder erklärt werden kann. Die Breite der Verteilung der (1-10)-Ebenen in bezug auf die Probenoberfläche in Reckrichtung (M) und der dazu transversalen T-Richtung ist hingegen von den Trocknungsbedingungen und der Vorbehandlung der Probe abhängig. Werden die feuchten Vliese gereckt und an den Enden eingespannt getrocknet, wird mit zunehmendem Reckgrad eine engere Verteilung der (1-10)-Netzebenen in Reckrichtung erreicht, wobei in der dazu senkrechten Richtung die Orientierung der Netzebenen abnimmt. Durch die Einführung von Orientierungsparametern in der Reckrichtung (OG_M) und in der dazu transversalen Richtung (OG_T) wurde die Verteilungsbreite der planar orientierten Netzebenen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung, Reckung und den Trocknungsbedingungen charakterisiert.

Die Orientierungsverteilung der Kettenlängsachsen der Kristallite wird durch die (004)-Polfigur beschrieben. Es ergibt sich auch hierbei, daß die Kettenlängsachsen bevorzugt parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Die Verteilung der Ketten um die Normale der Probe variiert von einer nahezu isotropen Verteilung im Fall nicht deformierter Proben bis zu einer gut entwickelten uniaxialen Texturkomponente mit ausgeprägten Maxima in M-Richtung für gereckte BC-Vliese.

Die Untersuchungen an initialfeuchten und abgepreßten BC-Proben lassen den Schluß zu, daß mit zunehmendem Reckgrad eine zunehmende Ausrichtung der Celluloseketten in Reckrichtung erreicht werden kann. Die erreichbare uniplanar-axiale Orientierung ist jedoch aufgrund des Mikrofibrillarnetzwerkes und der starken Quervernetzung der Mikrofibrillen über Wasserstoffbrücken nur begrenzt möglich und weit vom Idealzustand des uniplanar-axialen Texturtypes entfernt. Die Reck- und Orientierbarkeit der Mikrofibrillen wird wesentlich verbessert, wenn zusätzlich interfibrilläre Wasserstoffbrückenbindungen gelöst werden. Es wurde nachgewiesen, daß dies durch eine Behandlung mit Natriumhydroxid-Lösung bei gleichzeitiger axialer Deformation der Bakteriencellulose möglich ist, was zu den höchsten ermittelten axialen und planaren Orientierungsgraden in Reckrich-

tung führte. Bei mittleren Reckgraden wurde hierbei eine näherungsweise symmetrische (in bezug auf die Reckrichtung $\phi = 0^\circ$) bimodale Verteilung gefunden, die bei höheren Reckgraden in ein einzelnes Maximum übergeht. Diese Beobachtung erinnert an den spiraligen Aufbau von Zellwänden bei Pflanzenzellen.

Für die weitere Charakterisierung der supermolekularen Struktur wurden Reflexlagen, lineare Kristallinitäten und Kristallitgrößen der getrockneten BC-Vliese bestimmt. Die ermittelten Kristallinitäten liegen in dem Bereich von 60-70 %, die lateralen Kristallitgrößen $D_{(110)}$ im Bereich um 10 nm und die longitudinalen Kristallitgrößen $D_{(004)}$ im Bereich um 30 nm. Die bei nahezu allen Probenreihen konstanten Kristallitgrößen und Kristallinitäten (Ausnahmen siehe Kap. 5.4) zeigen eine nur geringe Korrelation zwischen übermolekularen Strukturparametern und der sich einstellenden Vorzugsorientierung der getrockneten BC-Vliese.

Die verwendeten Zusätze zum Nährmedium (Xylan, Glycerin, Tensid) zeigen einen ebenfalls nur geringen Einfluß auf die supermolekulare Struktur und Vorzugsorientierung der Bakteriencellulose. Bei Proben mit Xylan als Zusatz zum Nährmedium sind keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Fibrillarmorphologie und der planaren Orientierung im Vergleich zu den BC-Standardproben zu finden, wobei bei der axialen Orientierung das niedermolekulare Xylan eine vergleichsweise höhere Orientierung bedingt. Auch hinsichtlich übermolekularer Strukturparameter wurden geringe Effekte für das niedermolekulare Xylan gefunden. So ist die lineare Kristallinität höher, die linearen Kristallitgrößen sind kleiner und der Reflex (110) ist zu kleineren Winkelwerten verschoben.

Die Bedeutung des Wassers im Zusammenhang mit der planaren Orientierung von Bakteriencellulose zeigt sich bei einem Lösemittelaustausch des Wassers durch z. B. Isobutanol. So führt Isobutanol im Vergleich zu einer BC-Standardprobe zu einer deutlichen Verringerung der uniplanaren Orientierung der (1-10)-Ebenen. Glycerin scheint die Beweglichkeit der Mikrofibrillen zu erhöhen, bei Aceton konnte kein signifikanter Einfluß auf die Kristallitorientierung gefunden werden.

Trotz einiger Unsicherheiten, die in der schlechten Statistik aufgrund einer nur geringen Probenanzahl begründet ist, nehmen die ermittelten mechanischen Eigenschaften wie Längsfestigkeit und Elastizitätsmodul, mit zunehmendem Reckgrad deutlich zu. Die beste Korrelation zwischen Reckgrad und mechanischen Eigenschaften wurde in einer Reihe von

BC-Vliesen gefunden, denen ein Anteil Wasser vor den Reckversuchen abgepreßt wurde. Maximalwerte für die Festigkeit wurde bei einer hochorientierten, in NaOH-Lösung gereckten Probe gefunden. Ein Lösemittelaustausch Wasser/Isobutanol führt zu deutlich verringerten Werten für die Festigkeit und den E-Modul und korreliert daher gut mit den gefundenen niedrigeren Orientierungsparametern.

Neben der Bakteriencellulose als nativer Modellsubstanz wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Folien aus Regeneratcellulose untersucht. Im Mittelpunkt standen hierbei Folien, die nach einem im Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung entwickelten neuartigen Blasextrusionsverfahren aus Cellulose/NMMO-Lösung hergestellt worden waren. Von besonderem Interesse war dabei der Orientierungszustand der Blasfolien in Abhängigkeit von wichtigen Herstellungsparametern (Abzugs- und Aufblasverhältnis), der Zusammenhang von Orientierung und mechanischen Eigenschaften sowie ein Struktur- und Eigenschaftsvergleich mit herkömmlichen Produkten (Cellophan, Cuprophan).

Die hergestellten Blasfolien weisen wie Cellophan und Cuprophan eine partiellkristalline Struktur mit Cellulose II als kristalliner Phase auf. Die ermittelten Strukturparameter wie Kristallitgröße und Kristallinität zeigen im Mittel etwas kleinere Werte im Vergleich zu den konventionellen Cellophan- bzw. Cuprophanfilmen. Die Kristallitgrößenunterschiede zwischen den einzelnen Blasfolien sind gering und werden als nicht signifikant angesehen. Die Röntgertexturuntersuchungen zeigen für alle untersuchten Blasfolien generell eine uniplanare Textur, wobei die Celluloseketten und die (1-10)-Netzebenen parallel zur Filmoberfläche liegen. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Kettenorientierung um die Probennormale von nahezu isotrop bis zu uniaxial in bezug auf die Maschinenrichtung durch die Verformungsbedingungen variiert werden kann. Die mechanischen Eigenschaften der neuen Regeneratfolien übertreffen dabei teilweise die konventioneller Produkte.

7 Literaturverzeichnis

1. J.R. Colvin, G.G. Leppard, *Can. J. Microbiol.* **23**, 701 (1977)
2. W.A. Sisson, *J. Phys. Chem.* **40**, 343 (1936)
3. F. Tanaka, *Wood Res.* **72**, 119 (1986)
4. P. Weigel, H.-P. Fink, *Lenzinger Ber.* **76**, 115 (1997)
5. K.H. Meyer, L. Misch, *Helv. Chim. Acta* **20**, 232 (1937)
6. K.H. Gardner, J. Blackwell, *Biopolymers* **13**, 1975 (1974)
7. T. Okano, A. Koyanagi, Y. Kondo, A. Sarko in *Cellulose and Wood: Chemistry and Technology*, Proceedings of the Tenth Cellulose Conference, C. Schuerch (Hrsg.). New York: John Wiley and Sons, 53 (1989)
8. D.L. VanderHart, R.H. Atalla, *Macromolecules* **17**, 1465 (1984)
9. J. Sugiyama, J. Persson, H. Chanzy, *Macromolecules* **24**, 2461 (1991)
10. R.H. Marchessault, A. Sarko in *Advanced Carbohydrate Chemistry* **22**, M.L. Wolfrom (Hrsg.). New York: Academic Press, 421 (1967)
11. A.G. Walton, J. Blackwell in *Biopolymers* **22**, New York: Academic Press, 468 (1973)
12. R.H. Marchessault, P.R. Sundararajan in *Cellulose, The Polysaccharides*. New York: Academic Press, 11 (1983)
13. O. Ellefsen, N. Norman, *J. Polym. Sci.* **58**, 769 (1962)
14. W.E. Davis, A.J. Barry, F.C. Peterson, A.J. King, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1294 (1943)
15. A. Sarko, J. Southwick, J. Hayashi, *Macromolecules* **9**, 857 (1976)
16. A. Sarko in *Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties*, J.F. Kennedy (Hrsg.). Chichester, U.K: Ellis Horwood, 55 (1987)
17. K. Hess, H. Kiessig, *Z. Phys. Chem. B* **49**, 235 (1941)
18. E.S. Gardiner, A. Sarko, *Can. J. Chem.* **63**, 173 (1985)
19. D.N.-S. Hon, *Cellulose* **1**, 1 (1994)
20. W.N. Haworth, *Helv. Chim. Acta* **11**, 547 (1928)
21. K. Freudenberg, E. Braun, *Ann.* **460**, 288 (1928)
22. O.L. Sponsler, W.H. Dore, *Coll. Symp. Monograph* **4**, 171 (1926)
23. W.N. Harworth, *Nature* **116**, 430 (1926)
24. C. von Nägeli, *Die Stärkekörner*. Zürich: Schulthub (1858)
25. M. Polanyi, *Naturwiss.* **18**, 337 (1921)
26. K.H. Meyer, L. Misch, *Helv. Chim. Acta* **20**, 232 (1937)
27. R.D. Preston, *Phys. Rep.* **21**, 183 (1975)

-
28. K. Okamura in *Wood and Cellulosic Chemistry*, D.N.-S. Hon, N. Shiraishi (Hrsg.). New York: Marcel Dekker, 89 (1991)
 29. R.D. Preston in *Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis*, R.A. Young, R.M. Rowell (Hrsg.). New York: John Wiley and Sons, 3 (1986)
 30. H. Chanzy in *Cellulose Sources and Exploitation: Industrial Utilisation, Biotechnology and Physico-Chemical Properties*, J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams (Hrsg.). Chichester, U.K: Ellis Horwood, 3 (1990)
 31. S. Nishikawa, S. Ono, *Proc. Math-Phys. Soc. Tokyo* **7**, 131 (1913)
 32. A. Sarko, R. Muggli, *Macromolecules* **7**, 486 (1974)
 33. H.-P. Fink, *Dissertation B*, A. d. W. zu Berlin, Teltow-Seehof (1990)
 34. A.C. O'Sullivan, *Cellulose* **4**, 173 (1997)
 35. M.S. Baird, A.C. O'Sullivan, *Cellulose* **5**, 89 (1998)
 36. W. Sänger, K. Geßler, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **43**, 337 (1995)
 37. F.J. Kolpak, J. Blackwell, *Macromolecules* **9**, 273 (1976)
 38. International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham: The Kynoch Press **1** (1959)
 39. J.W.S. Hearle, R.E. Greer, *Text. Progr.* **2**(4), 1 (1970)
 40. R.D. Preston, *The Physical Biology of Plant Cell Walls*. London: Chapman and Hall, 139 (1974)
 41. H. Ambronn, *Koll. Z.* **20**, 173 (1917)
 42. K.H. Meyer, *Angew. Chem.* **41**, 939 (1928)
 43. W. Seifriz, *Amer. Nat.* **63**, 410 (1929)
 44. O. Kratky, *Koll. Z.* **68**, 347 (1934)
 45. A. Frey-Wyssling, *Protoplasma* **27**, 372, (1937)
 46. J.W.S. Hearle, *J. Polym. Sci.* **28**, 432 (1958)
 47. J. Schurz, *Lenzinger Ber.*, **49**, 15 (1980)
 48. H.-P. Fink, B. Philipp, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3779 (1985)
 49. A. Frey-Wyssling, *Science* **119**, 80 (1954)
 50. K. Mühlethaler, *J. Polym. Sci., Part C* **28**, 305 (1969)
 51. R.D. Preston, *J. Microscopy* **93**, 7 (1971)
 52. W.W. Franke, B. Ermen, *Z. Naturforsch.* **24b**, 918 (1969)
 53. D. Fengel, *Naturwissenschaften* **61**, 31 (1974)
 54. S.O. Rowland, E.J. Roberts, *J. Polym. Sci. A-1* **10**, 2447 (1972)
 55. J. Blackwell, F.J. Kolpak, *Macromolecules* **8**, 322 (1975)
 56. H. Ruck, *Das Papier* **32(10A)**, V1 (1978)
 57. D. Fengel, *J. Polym. Sci. Part C* **36**, 383 (1971)

-
58. L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, New York: J. Wiley & Sons (1969)
 59. C.J. Heffelfinger, R.L. Burton, *J. Polym. Sci.* **47**, 289 (1960)
 60. J.J. Hermans, P.H. Hermans, D. Vermaas, A. Weidinger, *Rec. Trav. Chim.* **65**, 427 (1946)
 61. W.A. Sisson, G.L. Clark, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 296 (1933)
 62. H.-J. Bunge, *Mathematische Methoden der Texturanalyse*, Akademie Verlag, Berlin (1969)
 63. H.-J. Bunge in *Quantitative Texture Analysis*, H.-J. Bunge, C. Esling (Hrsg.), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 1 (1982)
 64. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd ed., New York: J. Wiley & Sons, London (1974)
 65. L.G. Schulz, *J. Appl. Phys.* **20**, 1030 (1949)
 66. B.F. Decker, E.T. Asp, D. Harker, *J. Appl. Phys.* **19**, 388 (1948)
 67. W. Ruland, *Acta Cryst.* **14**, 1180 (1961)
 68. C.G. Vonk, *J. Appl. Cryst.* **6**, 148 (1973)
 69. H.-P. Fink, E. Walenta, *Das Papier* **12**, 739 (1994)
 70. D. Hofmann, E. Walenta, *Polymer* **28**, 1271 (1987)
 71. D. Hofmann, H.-P. Fink, B. Philipp, *Polymer* **30**, 237 (1989)
 72. S. Hestrin, M. Schramm, *Biochem. J.* **58**, 345 (1954)
 73. R.M. Brown, Jr., in *Cellulose: Structural and Functional Aspects*, J.E. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams (Hrsg.), New York: Ellis Horwood, 185 (1989)
 74. R.M. Brown, Jr., J.H.M. Willison, C.L. Richardson, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **73**, 565 (1976)
 75. C.H. Haigler in *Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose*, C.H. Haigler, P.J. Weimer (Hrsg.), New York, Basel, Hong Kong: M. Dekker Inc., **5**, 99 (1991)
 76. S. Kuga, R.M. Brown, Jr., in *Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose*, C.H. Haigler, P.J. Weimer (Hrsg.), New York, Basel, Hong Kong: M. Dekker Inc., 1991, **6**, 125 (1991)
 77. D. Klemm, U. Udhardt, S. Marsch, D. Schumann, *Polym. News* **24**, 373 (1999)
 78. U. Geyer, Th. Heinze, A. Stein, D. Klemm, S. Marsch, D. Schumann, H.-P. Schmauder, *Int. J. Biol. Macromol.* **16(6)**, 343 (1994)
 79. R.M. Brown, Jr. in *Tappi Proceedings*, Atlanta, 1 (1987)
 80. R.M. Brown, Jr. in *Cellulose – Structural and Functional Aspects*, J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams (Hrsg.), New York: Ellis Horwood, 145 (1989)
 81. C.H. Haigler in *Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose*, C.H. Haigler, P.J. Weimer (Hrsg.), New York, Basel, Hong Kong: M. Dekker Inc., **5**, 99 (1991)
 82. C.H. Haigler in *Cellulose Chemistry and its Applications*, R.P. Nevell, S.H. Zeronian (Hrsg.),

-
- New York: Ellis Horwood, 30 (1985)
83. H. Haigler, M. Benziman in *Cellulose and Other Natural Polymer Systems*, R.M. Brown, Jr. (Hrsg.), New York: Plenum Press **14**, 272 (1982)
84. R.E. Cannon, S.M. Anderson, *Critical Reviews in Microbiology* **17**, 435 (1991)
85. M. Novak, E. Gruber, J. Schurz, *Das Papier* **28**, 273 (1974)
86. D.P. Delmer, *Annu. Rev. Plant Physiol.* **38**, 259 (1987)
87. P. Ross, R. Mayer, M. Benziman, *Microbiol. Rev.* **55**, 35 (1991)
88. T.E. Bureau, R.M. Brown, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **84**, 6985 (1987)
89. M. Takai, Y. Tsuda, J. Hayashi, S. Watanabe, *Polymer J.* **7**, 157 (1975)
90. H.J. Purz, H.-H. Schwarz, *Faserf. und Textilt.* **27**, 261 (1976)
91. International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham: The Kynoch Press **3** (1959)
92. H.-P. Fink, H.J. Purz, A. Bohn, J. Kunze, *Macromol. Symp.* **120**, 207 (1997)
93. S.K. Cousins, R.M. Brown, Jr., *Polymer* **36**, 3885 (1995)
94. H. Yamamoto, F. Horii, A. Hirai, *Cellulose* **3**, 229 (1996)
95. K.I. Uhlin, R.H. Atalla, N.S. Thompson, *Cellulose* **2**, 129 (1995)
96. H.-P. Fink, E. Walenta, B. Philipp, *Das Papier* **53**, 25 (1999)
97. W. Kast, A. Prietzschk, *Röntgenographische Untersuchungen*, **114(1)**, 23 (1949)
98. M. Wada, T. Okano, J. Sugiyama, *Cellulose* **4**, 221 (1997)
99. P. Scherrer, *Gött. Nachr.* **2**, 98 (1918)
100. H. Yokota, *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Edition* **21**, 285 (1983)
101. G. Jayme, K. Balsler, *Das Papier* **18**, 746 (1964)
102. G. Jayme, K. Balsler, *Das Papier* **19**, 572 (1965)
103. G. Jayme, K. Balsler, *Das Papier* **19**, 741 (1965)
104. G. Jayme, K. Balsler, *Das Papier* **21**, 678 (1967)
105. V.C. Haskell, D.K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.* **4**, 225 (1960)
106. V.C. Haskell, D.K. Owens, *Text. Res. J.* **30**, 993 (1960)
107. M. Miller, V.C. Haskell, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 627 (1961)
108. C.C. McCorsley, J.K. Varga, U.S.-Patent 4 142 91
109. H.-P. Fink, P. Weigel, H.-J. Purz, A. Bohn, *Rec. Res. Dev. in Polym. Sci.* **2**, 387 (1998)

LEBENS LAUF

Name: Andreas Bohn
Geburtsort: Bochum
Geburtsdatum: 22.09.1964
Staatsangehörigkeit: deutsch
email: bohn@iap.fhg.de

Schulbildung

1971 – 1975 Grundschule Dorsten/Recklinghausen
1975 – 1984 Gymnasium Dorsten/Recklinghausen (Abitur)

Zivildienst

08/84 – 11/85 DRK Borken

Universitätsausbildung

10/85 – 07/87 Magisterstudium der Soziologie, Politik und Geschichte an der Westfälischen-Wilhelms-Universität (WWU), Münster
07/87 – 07/90 Studium der Mineralogie an der WWU, Münster (Vordiplom)
10/90 – 11/94 Studium der Mineralogie an der TU, Berlin (Diplom)
11/2000 Dissertation: „Röntgenuntersuchungen zur Vorzugsorientierung und übermolekularen Struktur nativer und regenerierter Cellulose“

Beschäftigungsverhältnisse

06/91 – 10/94 studentische Hilfskraft mit Unterrichtsaufgaben am Institut für Mineralogie, TU Berlin
01/94 – 10/94 wiss. Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut Berlin, Diplomarbeit: „Strukturelle Untersuchungen am Protonenleiter $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ “
seit 04/95 wiss. Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm

Publikationsliste

A. Bohn, H.-P. Fink, J. Ganster, M. Pinnow (2000). X-ray texture investigations of bacterial cellulose. *Macromol. Chem. Phys.* **201**(15), 1913-1921

A. Bohn, R. Melzer, R. Sonntag, R.E. Lechner, G. Schuck, K. Langer (1995). Structural Study of the High and Low Temperature Phases of the Proton Conductor $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. *Solid State Ionics* **77**, 111-117

H.-P. Fink, P. Weigel, A. Bohn (1999). Supermolecular structure and orientation of blown cellulosic films. *J. Macromol. Sci-Phys.* **B38**(5-6), 603-613

H.-P. Fink, P. Weigel, H.-J. Purz, A. Bohn (1998). Structural aspects of new cellulose fibres and films from NMMO-solution. *Rec. Res. Dev. in Polym. Sci.* **2**, 387-403

H.-P. Fink, P. Weigel, A. Bohn (1997). Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Blasfolien aus Cellulose. *Lenziger Ber.* **76**, 119-125

H.-P. Fink, H.-J. Purz, A. Bohn (1997). Investigations of the supramolecular structure of never dried bacterial cellulose. *Macromol. Symp.* **120**, 207-217

G. Schuck, R. Melzer, R. Sonntag, R.E. Lechner, A. Bohn, K. Langer und M. Casciola (1995). Structural aspects of the dehydration of $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Solid State Ionics* **77**, 55-62