

Sulfoethylierung von D-Xylanen in heterogener Phase

A. EBRINGEROVÁ und J. PASTÝR

*Chemisches Institut, Zentrum für Chemische Forschung
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
CS-842 38 Bratislava*

Eingegangen am 16. Juni 1987

D-Xylane, isoliert aus Hagebuchenholz und Maiskolben, wurden in Gegenwart von Isopropylalkohol mit *a*) Vinylsulfonsäure nach Aktivierung mit Ammoniak und *b*) mit 1-Chlorethansulfonsäure nach Alkalisierung mit konzentrierten wäßrigen Natrium-hydroxidlösungen alkyliert und der Einfluß der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer und Alkylierungsmittelmenge) auf die Ausbeute und den Substitutionsgrad der Sulfoethylpolysaccharide untersucht. Methode *a* ergab höhere DS-Werte bei milderer Reaktionsbedingungen. Die Wasserlöslichkeit der sulfoethylierten Xylane wird wesentlich von der Substituentenverteilung beeinflusst, wobei sich in dieser Richtung die Aktivierung mit flüssigem Ammoniak am wirksamsten erwies.

D-Xylans isolated from hornbeamwood and corn cobs have been alkylated in isopropyl alcohol using vinylsulfonic acid after activation with ammonia and 1-chloroethanesulfonic acid after alkalization with concentrated aqueous sodium hydroxide solutions, and also the influence of reaction conditions (temperature, reaction time, amount of alkylating agent) on the yield and DS of the sulfoethylated polysaccharide was studied. The first method offered higher DS values at milder reaction conditions. The distribution of substituents is more important for water solubility of sulfoethylated xylans than the reached DS, the activation of the polysaccharide with liquid ammonia being the most effective.

D-Ксиланы выделенные из древесины граба и початков кукурузы были алкилированы в среде изопропилового спирта *a*) кислотой винилсульфоновой после активации аммиаком и *b*) кислотой 1-хлорэтансульфоновой после алкализации концентрированными водными растворами гидроокиси натрия. Исследовано влияние реакционных параметров (температуры, времени реакции и количества алкилирующего средства) на выход и степень замещения (DS) сульфэтилполиуглеводов. Метод *a* оказал высшие величины DS после умеренных условий. На растворимость сульфэтилксиланов в воде существенно влияет распределение заместителей при чем в этом направлении проявилась существенно активация жидким аммиаком.

Die Hemicellulosen insbesondere die Xylane gewinnen in den letzten Jahren als potenzielle Biopolymere für praktische Applikationen immer mehr an Be-

deutung. Hemicellulosen werden zur Zeit kommerziell im wahren Sinne des Wortes nicht verwertet, aber ihre praktischen Einsatzmöglichkeiten werden untersucht. Um den Anwendungsbereich der Hemicellulosen zu erweitern, ist es zweckmäßig durch chemische Modifizierung ihre Eigenschaften gezielt zu ändern. Die Sulfoalkylierung stellt eine zu diesem Zweck technisch bedeutsame Modifizierungsmethode dar. Sulfoalkylderivate von Polysacchariden wie z. B. Cellulose, Stärke, Galaktomannane weisen Ionenaustauschkapazität und Antiredepositionseigenschaften auf und sind im weiten pH- und Temperaturbereich stabil [1—8]. Sie eignen sich als technische Hilfsmittel in verschiedenen Industriezweigen (Zellstoff- und Papierindustrie, Wasch- und Reinigungsmittelherstellung, Textilindustrie u. a.).

Die Sulfoalkylierung von Hemicellulosen der Merzerisierungsablaugen mit Propansulton beschrieben *Focher* u. Mitarbeiter [9]. Über die Gewinnung wasser- und alkalilöslicher Sulfoalkylhemicellulosen durch direkte Alkylierung nativer oder partiell delignifizierter Cellulosematerialien wurde in früheren Arbeiten berichtet [10, 11]. In Fortführung dieser Forschung soll in der vorliegenden Arbeit die Sulfoethylierung von Xylanen, die aus Hagebuchenholz und Maiskolben isoliert wurden, untersucht werden.

Experimenteller Teil

Das 4-*O*-Methyl-D-Glukurono-D-Xylan (GX) wurde aus der Klauditzschen Holocellulose des Hagebuchenholzes (*Carpinus betulus* L.) in der zweiten Stufe der Fraktionsextraktion [12] gewonnen; das L-Arabino-D-Xylan (AX) wurde unter denselben Bedingungen aus der Holocellulose von Maiskolben isoliert. Die Xylane wurden aus wäßrigen Suspensionen gefriergetrocknet und in dieser Form eingesetzt. Die analytischen Kenndaten der beiden Xylane sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Vinylsulfonsäure (VSS) wurde als Natriumsalz eingesetzt und aus 30 %iger wäßriger Lösung (Merck) durch Kristallisierung gewonnen. Das Natriumsalz der Chlorethansulfonsäure (CHSS) wurde im Labor hergestellt (99 % Chlorgehalt).

Der Schwefelgehalt $w(S)$ der Sulfoethylpolysaccharide wurde nach der Schönigermethode titrimetrisch bestimmt [13]. Der Substitutionsgrad DS wurde aus dem Schwefelgehalt berechnet, und zwar nach der Gleichung

$$DS = \frac{M_0 \cdot w(S) \cdot 10^{-3}}{3,2 - 0,131 \cdot w(S)}$$

wobei M_0 die Monomereinheit des Xylans darstellt und für das AX gleich 132 ist; für das GX den Wert von 137,3 hat, was aus der Gleichung $M_0 = 13200 \left/ \left(100 - \frac{58}{190} w(UA) \right) \right.$ berechnet wurde.

Die Viskositätszahl $[\eta]$ der Lösungen der sulfoethylierten Xylane wurde in 2 %igem NaOH bei $20 \pm 0,1$ °C im Ubbelohdeviskosimeter bestimmt.

Tabelle 1

Analytische Kenndaten des Glukuronoxylans des Hagebuchenholzes GX und des Arabinoxylans der Maiskolben AX

Analyse	GX	AX
w(Hydrolyserückstand)/%	0,8	2,1
w(Neutrale Saccharide im Hydrolyzate)/%		
D-Xylose	98,5	87,6
L-Arabinose	0,8	8,5
D-Glukose	0	1,9
D-Galaktose	0,7	2,2
L-Rhamnose	Spuren	0
Molverhältnis $n(\text{Xyl}) : n(\text{UA})$	9,9 : 1	—
$n(\text{Xyl}) : n(\text{Ara})$	—	10,4 : 1
w(UA)/%	12,6	1
w(Metoxyl)/%	2,05	0
$[\alpha](D, 20^\circ C, \rho = 10 \text{ g dm}^{-3} \text{ in } 2\% \text{ NaOH})$	-68°	-92°
$DP_w(\text{Cuoxam})$	110	185
$[\eta]/(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \text{ in } 2\% \text{ NaOH}$	68	116

UA — Anhydroeinheit der 4-O-Methyl-D-Glukuronsäure.

Sulfoethylierung der Xylane AX und GX

Methode a. Das Xylan wurde mit flüssigem Ammoniak oder konzentrierten Ammoniaklösungen bei Temperaturen von -10 oder $20^\circ C$ 1 Stunde lang aktiviert. Nach Absaugen des Aktivierungsmittels wurde das Xylan in Isopropylalkohol ($15 \text{ cm}^3/\text{g}$) suspendiert, das Reaktionsgemisch auf die geforderte Temperatur erhitzt und unter intensivem Rühren im Laufe von 15 min mit VSS versetzt. Die Reaktion wurde durch Neutralisierung mit Essigsäure abgebrochen, der Isopropylalkohol im Vakuum abdestilliert und das sulfoethylierte Xylan nach Dialyse gefriergetrocknet.

Methode b. Das Xylan wurde in einer Emulsion, die aus Isopropylalkohol ($15 \text{ cm}^3/\text{g}$) und aus der bezüglichen Menge von 30—50 %iger wäßriger NaOH Lösung bestand, suspendiert und 1 h lang bei $10^\circ C$ oder Raumtemperatur alkalisiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch erhitzt und das CHSS im Laufe von 15 min zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch wie bei Methode a bearbeitet.

Die übrigen in der Arbeit angewendeten analytischen Methoden sind in älteren Arbeiten beschrieben [11, 12].

Ergebnisse und Diskussion

Da die Sulfoethylierung des Xylans in Gegenwart von Isopropylalkohol unter heterogenen Reaktionsbedingungen verläuft, wird sie entscheidend durch die Reaktionsfähigkeit des Polysaccharides beeinflusst. Wie bekannt, zeichnen

sich die Glukuronoxylane der Laubhölzer sowie die schwachverzweigten Arabinoxylane der Gräser durch geringe Löslichkeit in Wasser und niedrige Akzessibilität ihrer Hydroxylgruppen aus. Das wird auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Xylanmolekülen während der Isolierung und Trocknung zurückgeführt. Um die Reaktionsfähigkeit des Xylans zu erhöhen, wurde zunächst das GX mit Ammoniak aktiviert und nachher mit VSS versetzt. Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 2 hervorgeht, werden die höchsten DS-Werte nach Aktivierung mit 26 %igem NH_4OH erreicht, wobei mit zunehmendem Alkylierungsmittelansatz der DS ansteigt. Am wenigsten wirksam scheint in dieser Richtung das flüssige Ammoniak zu sein, da ein sehr niedriger DS erreicht wurde. Das mag mit dem geringen Wassergehalt im Reaktionsgemisch in Verbindung stehen [14].

Tabelle 2

Einfluß der Ammoniakkonzentration bei der Aktivierung auf den Schwefelgehalt des sulfoethylierten Glukuronoxylans

Agens	Aktivierung		Alkylierung ^{a)}		w(S)/%
	$n(\text{NH}_3) : n(\text{GX})$	$\theta/^\circ\text{C}$	$n(\text{GX}) : n(\text{VSS})$		
Flüssiges Ammoniak	50 : 1	-10	1 : 0,5		1,3
55 % NH_4OH	50 : 1	-10	1 : 0,5	1 : 1	2,4
26 % NH_4OH	10 : 1	20	1 : 0,5	1 : 1	3,8
					4,9

a) Alkylierungstemperatur 50°C.

Vor der Alkylierung mit CHSS wurden die Xylane mit 30—50 %igem NaOH aktiviert bei den optimalen Alkalisierungsbedingungen der Cellulose und Stärke [6, 7] (Molverhältnis von Xylan und Natriumhydroxid 1 : 2, 10 °C, 1 h). Die Xylane sind im 25—30 %igem NaOH nur gering löslich, quellen jedoch sehr stark. Die Sulfoethylierung, die vornehmlich an der Oberfläche der Xylanpartikeln vor sich geht, steigert die Quellungsfähigkeit, wodurch die Diffusion in die Gelklümpchen behindert ist und die Substituierung unregelmäßig verläuft. Es wurde daher der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Ausbeute und den Schwefelgehalt der Produkte bei konstanten Alkylierungsbedingungen verfolgt (Tabelle 3). Mit zunehmender Laugenkonzentration, bei der eine Verminderung der Quellungsfähigkeit zu erwarten ist, wächst die Ausbeute und der DS des Sulfoethylxylans an. Der Anteil des reagierten Xylans jedoch nimmt ab, was für einen zunehmenden Polysaccharidabbau spricht.

Tabelle 3

Einfluß der Alkalikonzentration auf die Ausbeute und den Schwefelgehalt des sulfoethylierten Arabinoxyllans^a

$w(\text{NaOH})/\%$	Ausbeute/%		$w(\text{S})/\%$
	A	B	
30	90,3	77,3	3,5
40	91,0	75,3	4,2
50	95,3	74,8	5,3

a) Molverhältnis $n(\text{AX}) : n(\text{CHSS}) = 1 : 0,5$, Alkylierungstemperatur 70°C .

A — Ausbeute des Sulfoethylderivats bezogen auf die Einwaage des AX; B — Anteil des umgesetzten Arabinoxyllans.

Der Einfluß der Alkylierungsdauer bei verschiedenen Reaktionstemperaturen auf den DS des mit CHSS modifizierten GX ist auf der Abb. 1 zu sehen. Die Höchstwerte liegen nach 3 h zwischen 50 und 70°C ; diese Reaktionszeit wurde in allen weiteren Versuchen benutzt. Die DS-Abhängigkeit des sulfoethylierten AX (Abb. 2) durchläuft ein Maximum zwischen 70 und 80°C . Die Erhöhung der Alkylierungstemperatur hat nicht nur eine Zunahme der Reaktivität des Xylans zur Folge, sondern zugleich die Beschleunigung der Nebenreaktionen des Alkylierungsmittels und das damit verbundene Absinken des DS.

Bei der Umsetzung mit VSS steigt der DS mit zunehmendem Alkylierungsmittelsatz intensiver an als bei der Anwendung von CHSS, was nicht nur mit der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Alkylierungsmittel, sondern auch mit der konstant gehaltenen Alkalikonzentration zusammenhängt (Tabelle 4).

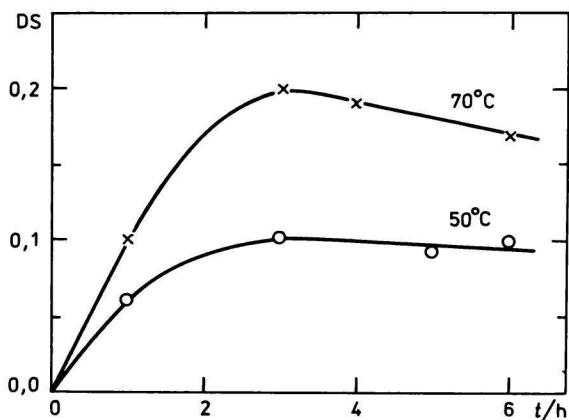


Abb. 1. DS des sulfoethylierten Glukuronoxylans als Funktion der Alkylierungsdauer bei verschiedenen Alkylierungstemperaturen.

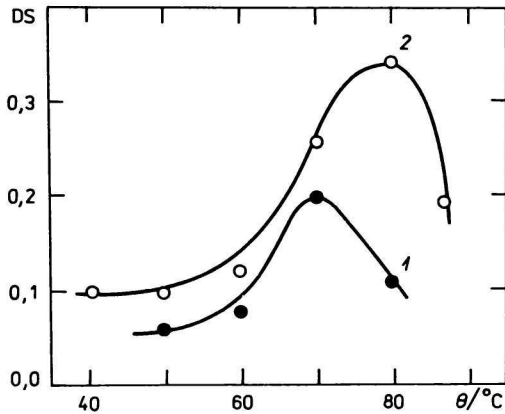


Abb. 2. DS des sulfoethylierten Arabinoxylans als Funktion der Alkylierungstemperatur und des CHSS-Einsatzes.

1. Molverhältnis $n(\text{AX}) : n(\text{CHSS}) = 1 : 0,5$;
 2. Molverhältnis $n(\text{AX}) : n(\text{CHSS}) = 1 : 1$.

Tabelle 4

Einfluß des Alkylierungsmittelsatzes auf den DS des sulfoethylierten Glukuronoxylans bei unterschiedlichen Aktivierungsmethoden

$n(\text{CHSS}) : n(\text{GX})$	Aktivierungsmethode		
	26 % NH_4OH	40 % NaOH	
	50 °C	50 °C	70 °C
0,5 : 1	0,28	0,08	0,20
1 : 1	0,36	0,11	0,26
2 : 1	0,39	0,10	0,25
3 : 1	0,46	0,13	0,27

Bei gleichem Alkylierungsmittelsatz ist der DS des mit VSS modifizierten Xylans auch bei niedrigerer Alkylierungstemperatur höher als im Falle der CHSS-Alkylierung.

Die Aktivierungsweise beeinflusst den DS und die Wasserlöslichkeit des sulfoethylierten Xylans (Tabelle 5). Bei unregelmäßiger Aktivierung, resp. Alkalisierung wird zwar in Abhängigkeit von der eingesetzten Alkylierungsmittelmenge der maximale DS-Wert in den zugänglichen Bereichen der Makrostruktur der Xylanpartikeln erreicht, es entstehen jedoch nebenbei niedrig substituierte unlösliche Anteile. Anscheinend hängt die Löslichkeit des sulfoethylierten Xylans stärker von der DS-Verteilung als von dem Brutto-DS ab. Trotz niedrigeren DS liegt in Probe 5 im Vergleich zur Probe 4, die sich nur durch die

Tabelle 5

Einfluß der Aktivierungsmethode auf die Eigenschaften des sulfoethylierten Glukuronoxylans

Probe	Aktivierung	w(S)/%	Brutto-DS	Löslichkeit in Wasser/%	w(S)/% ^a	[η]/(cm ³ g ⁻¹)
1	55 % NH ₄ OH	2,3	0,11	99,5	—	68
2	26 % NH ₄ OH	3,4	0,16	86,1	0,6	69
3	26 % NH ₄ OH	6,0	0,34	100	—	66
4	30 % NaOH	4,2	0,26	83,6	0,4	66
5	50 % NaOH	3,4	0,16	95,9	—	63

a) Schwefelgehalt des wasserunlöslichen Anteils.

Konzentration der Aktivierungslauge unterscheiden, eine regelmäßige DS-Verteilung vor, was aus ihrer fast vollständigen Wasserlöslichkeit hervorgeht. Die bekannte Aktivierungswirkung des flüssigen Ammoniaks und seiner überkonzentrierten wäßrigen Lösungen auf die Cellulose [15—17] konnte auch bei der Behandlung der Xylane bestätigt werden. Schon bei dem DS 0,1 ist das mit 55 %iger Ammoniaklösung aktivierte Xylan nach der Sulfoethylierung praktisch wasserlöslich, was auf eine regelmäßige Aktivierung und Substituierung hinweist. Ein erheblich höherer DS (0,34) ist dazu für das mit 26 %iger Ammoniaklösung aktivierte Xylan nötig. Man kann einen wesentlichen DP-Einfluß auf die Löslichkeit ausschließen, da die Viskositätszahlen der Proben nur geringe Unterschiede aufweisen. Ein deutlicher DP-Abfall war bei der Behandlung der Xylane mit den höher konzentrierten Laugenlösungen zu vermerken, was in Einklang mit den niedrigeren Anteil des umgesetzten Xylans (Tabelle 3) als Folge der verlaufenden alkalischen Zersetzungsreaktionen steht.

Literatur

- Husemann, E. und Kafka, M., *Makromol. Chem.* 41, 208 (1960).
- Goethals, E. J. und Natus, G., *Makromol. Chem.* 93, 259 (1966).
- Natus, G. und Goethals, E. J., *J. Macromol. Sci., Chem.* A2, 489 (1968).
- Geršenovič, A. I., Robinovič, M. A., Kirillova, G. G. und Korčov, V. D., *Chim. Prom-st.* 8, 15 (1969).
- Schweiger, R. G., *Carbohydr. Res.* 70, 185 (1970).
- Kuniak, L. und Pastýr, J., *Czechoslov.* 140983 (1971).
- Pastýr, J. und Kuniak, L., *Czechoslov.* 168967 (1975).
- Guirely, K. B., *Carbohydr. Sulfates*. ACS Symposium Series No. 77, 1979. S. 149. Am. Chem. Soc., Washington DC.
- Focher, B., Marzetti, A., Cattaneo, M. und Sarto, V., *Carbohydr. Polym.* 2, 290 (1982).
- Ebringerová, A. und Pastýr, J., *Cellulose Chem. Technol.* 14, 885 (1980).
- Ebringerová, A. und Pastýr, J., *Cellulose Chem. Technol.* 18, 93 (1984).

12. Ebringerová, A., Kramár, A. und Domanský, R., *Holzforsch.* 23, 89 (1969).
13. Schöninger, W., in *Organická analýza II.* (Organische Analyse II.) (Jureček, M., Editor.) S. 158. Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
14. Ott, E., Spurlin, H. M. und Grafflin, M. W., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, S. 889, 894. Interscience Publishers, New York 1954.
15. Koura, A., Lukanoff, B., Philipp, B. und Schleicher, H., *Faserforsch. Textiltech.* 28, 63 (1977).
16. Schleicher, H. und Philipp, B., *Cellulose Chem. Technol.* 14, 317 (1980).
17. Isamuchamedova, I. I., Zaripova, A. M., Enikeeva, R. R., Muchamedova, Z. A., Brylev, A. N. und Usmanov, X. U., *Chim. Drev.* 2, 30 (1982).

Übersetzt von A. Ebringerová