

Natrium-Carboxymethylcellulose, ein wasserlösliches Cellulosederivat

Von Dr. A. C. MUHR, Zürich

Als im Verlaufe des ersten Weltkrieges in Deutschland die nur aus dem Auslande erhältlichen natürlichen Verdickungs- und Bindemittel, wie Gummi arabicum, Tragant, Agar-Agar usw., knapp wurden, war das Auffinden eines mit inländischen Rohmaterialien herstellbaren Ersatzproduktes eine dringende Notwendigkeit. Bereits in den dem Kriege vorangegangenen Jahren hatten LILJENFELD¹ und andere durch Methylierung bzw. Äthylierung von Cellulose Produkte hergestellt, welche die seltsame Eigenschaft besaßen, in Wasser zu viskosen, kolloidalen Lösungen zu quellen. Bei niedrigem Verätherungsgrad sind solche Celluloseäther nur in Alkalilösungen löslich. Hochalkylierte Cellulosen lösen sich nur in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Alkoholen, während die Typen mit mittlerem Verätherungsgrad Löslichkeit in Wasser besitzen.

Die ersten Handelsprodukte dieser Art, welche insbesondere in der Textilindustrie raschen Eingang fanden, waren die Methylcellulose-Sorten der IG. mit der Handelsbezeichnung *Tylose*. Später traten weitere Äther der Cellulose hinzu, wie die Methyl-oxyäthyl-cellulose, die Äthylcellulose, die Benzylcellulose usw. Auf die nähere Beschreibung dieser Cellulosederivate soll hier verzichtet werden.

Im Jahre 1918 schützte die Deutsche Celluloidfabrik in Eilenburg eine von JANSEN² gefundene, neue Type von Celluloseäthern, die Celluloseglykolsäure oder Carboxymethylcellulose, welche bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkalicellulose entsteht. Die Alkali- und Ammoniumsalze dieser Säure sind in kaltem und warmem Wasser leicht löslich und bilden viskose Quellungen. Das Ammoniumsalz ist in der Wärme unbeständig und verliert bei ungefähr 50–60° C Ammoniak unter Bildung der wasserunlöslichen, freien Celluloseglykolsäure. Diese, eine weiße, faserige Substanz, besitzt eine Dissoziationskonstante von ungefähr $5 \cdot 10^{-5}$ und ist bezüglich ihrer Azidität mit Essigsäure zu vergleichen. Aus Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose wird die freie Säure durch Behandlung mit Mineralsäure ausgefällt. Diese Abscheidung beginnt bei einem pH von ca. 6 und ist bei einem pH von ca. 2,5 vollständig. Die freie Säure ist bei niederen und mittleren Substitutionsgraden, d. h. bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,3 bis 0,6 Glykolsäurereste pro Glucoseinheit des Cellulosemoleküls, in Wasser unlöslich. Sie quillt jedoch in dessen Gegenwart auf. Bei höheren Substitutionsgraden zeigt auch die freie Celluloseglykolsäure eine gewisse Löslichkeit in Wasser. Die Viskosität einer wässrigen Lö-

sung von Natrium-Carboxymethylcellulose ist von der Molekülgröße des Cellulosemoleküls, der Temperatur, dem Lösungsmittel und vom pH-Wert der Lösung abhängig. Je länger die Kette eines Cellulosemoleküls ist, desto viskoser werden die Lösungen der aus dieser Cellulose hergestellten Natrium-Carboxymethylcellulose. Die höchste Viskosität haben Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose bei einem pH zwischen 6 und 9. Unterhalb pH 6 beginnt die freie Säure auszufallen, während bei einem pH über 9 die Viskosität zunächst langsam, ab pH 11 rasch zu fallen beginnt. Auffallend ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Natrium-Carboxymethylcellulose nimmt deren Viskosität mit steigender Temperatur ab. Bei kurzem Erhitzen auf nicht mehr als ca. 50° C ist der Temperaturviskositätsverlauf reversibel. Längeres Erhitzen auf mehr als 70° C bewirkt indessen, daß die wieder abgekühlte Lösung eine gegenüber dem ursprünglichen Wert auf ungefähr die Hälfte erniedrigte Viskosität aufweist. In heißen wässrigen Lösungen fällt die Natrium-Carboxymethylcellulose nicht aus und unterscheidet sich hierdurch vorteilhaft von der Methylcellulose.

Die Messung der Viskosität von wässrigen Lösungen der Natrium-Carboxymethylcellulose wirft komplizierte Fragen auf, da nicht eine homogene Lösung, sondern ein kolloidales System vorliegt, worin Wasser das Dispersionsmittel und die Natrium-Carboxymethylcellulose der dispergierte Bestandteil ist. Solche Systeme besitzen bekanntlich abnormales Viskositätsverhalten. Konzentrierte Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose neigen zur Gelbildung und zeigen Thixotropieerscheinungen. Auf die damit verbundenen Probleme soll hier nicht näher eingegangen werden; sie sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden^{3, 4}. Für die allgemeine Praxis genügen Messungen der Viskosität einer Standardlösung mittels der üblichen Viscosimeter. Im Handel unterscheidet man im allgemeinen Qualitäten mit niedriger Viskosität von 25–50 cp (2prozentige Lösung in Wasser), solche mit mittlerer Viskosität von 400–600 cp (2prozentige Lösung) und schließlich solche mit hoher Viskosität von ca. 2000 cp (1prozentige Lösung).

Natrium-Carboxymethylcellulose ist sowohl in kaltem wie in warmem Wasser leicht löslich. Niederviskose Typen lösen sich erheblich leichter als hochviskose, bei denen sich Lösen in warmem Wasser empfiehlt. Es ist vorteilhaft, beim

¹ Franz. Pat. 447 974.

² DRP 332 203.

³ F. HÖPPLER, Chem.-Ztg. **66**, 132 (1942).

⁴ F. HÖPPLER, Koll.-Z. **98**, 348 (1942).

Herstellen von solchen Lösungen zu rühren, wodurch der Lösevorgang stark beschleunigt wird. Soll besonders rasch gearbeitet werden, so wird die trockene Natrium-Carboxymethylcellulose zuerst mit wenig Alkohol oder Aceton befeuchtet und erst dann das Wasser zugesetzt. Die Bildung von Knollen ist dabei möglichst zu vermeiden. Die Gegenwart von Erdalkalitionen setzt die Löslichkeit der Natrium-Carboxymethylcellulose in Wasser bedeutend herab. Ionen von Fe, Zn, Cu, Ag, Cr, Sn, Al und anderen mehrwertigen Metallen fällen aus Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose schwerlösliche, teils gefärbte Salze. Die Bildung solcher unlöslicher Niederschläge erschließt interessante Anwendungen von Natrium-Carboxymethylcellulose. Bemerkenswert ist, daß mit konzentriertem Alkali behandelte Lösungen der Celluloseglykolsäure nach Abstumpfen der Alkalinität bis zu ungefähr neutraler Reaktion eine weit höhere Viskosität als vorher besitzen.

Natrium-Carboxymethylcellulose ist in wässriger Lösung verträglich mit Leim, Gelatine, Gummi arabicum, wasserlöslicher Stärke, Pektin, Traganth, Sorbit, Invertzucker, Alginat, Natriumsilikat, Casein, Methylcellulose, Äthylenglykol, Glycerin, usw. Die Lösungen zeigen ferner eine ziemlich große Toleranz gegenüber Aceton und Alkohol. Bei längerem Stehenlassen von Lösungen der Natrium-Carboxymethylcellulose nimmt deren Viskosität oft etwas ab. Möglicherweise ist dies der Einwirkung von gewissen Bakterien zuzuschreiben. Unter gewissen Voraussetzungen kann auf den Lösungen Schimmelbildung auftreten. Durch Zusatz von geringen Mengen fungizider Stoffe, wie p-Oxybenzoesäureester, Salicylsäure, Na-Verbindung des 2-Phenylphenols usw., läßt sich diese unerwünschte Erscheinung verhüten.

Die Herstellung von Natrium-Carboxymethylcellulose erfolgt derart, daß Cellulose durch Mercerisierung mit konzentrierter Natronlauge in Alkalicellulose übergeführt und dann mit Monochloressigsäure behandelt wird. Sulfitcellulose und Baumwoll-Linters eignen sich gleichermaßen als Ausgangsmaterial; letztere ergibt qualitativ bessere Produkte. Dem relativ einfachen Chemismus entsprechend, scheint die Fabrikation von Natrium-Carboxymethylcellulose auf den ersten Blick einfach zu sein. Sie erfordert indessen eine ungemein große Erfahrung, sofern wirklich hochwertige Produkte erhalten werden sollen. Viele unscheinbare Faktoren sind von ausschlaggebender Bedeutung. Besondere Wichtigkeit für die praktische Verwendung des Erzeugnisses kommt der äußeren Formgebung (Pulver, Grieß, Späne, Flocken usw.) zu.

Natrium-Carboxymethylcellulose ist hygroskopisch. Die Hygroskopizität hängt von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit ab und ist bei Lagerung und Handhabung in Betracht zu ziehen. Längeres Lagern in offener Form kann eine beträchtliche

Gewichtszunahme durch Aufnahmen von Wasser zur Folge haben. Natrium-Carboxymethylcellulose ist also nach Möglichkeit in verschlossener Verpackung zu lagern.

Natrium-Carboxymethylcellulose ist unter sehr verschiedenen Bezeichnungen im Handel. In den USA wird die lange Bezeichnung meist zu Na-CMC abgekürzt; man spricht von «Na-CMC Hercules Powder», «Na-CMC Du Pont», usw. In Europa wird das Produkt meist unter einer Phantasiebezeichnung angeboten, z. B. «Cellofas» der Imperial Chemical Industries (I. C. I.) in England, «Tylose» HBR, MGA, HB, MGC der ehemaligen IG.-Werke in Deutschland, «Glykocellon» der Öl- und Chemiewerk AG. in der Schweiz, usf.

Obwohl Natrium-Carboxymethylcellulose erst verhältnismäßig kurze Zeit bekannt ist, hat das Produkt doch schon ausgedehnte Verwendungsmöglichkeiten und weitgehende Verbreitung gefunden. Andererseits sind aber noch ungezählte Möglichkeiten unerschlossen.

Das erste Anwendungsgebiet von Methylcellulose und Natrium-Carboxymethylcellulose war die Textilindustrie, wo diese Produkte sich rasch eingeführt haben. Natrium-Carboxymethylcellulose wird mit Erfolg in Schlichtemitteln gebraucht. Wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit kann sie leicht von der Faser wieder gewaschen werden. Eine wichtige Rolle spielt Natrium-Carboxymethylcellulose in Textildruckfarben, wozu sich besonders die niederviskosen Typen eignen. In den Druckfarben wirkt das Produkt als Suspensionsmittel für den Farbstoff, verhindert dessen Absetzen, verleiht der Druckpaste die gewünschte Konsistenz und bewirkt einen gleichmäßigeren Druck. Nach Angaben einzelner Autoren soll die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose auch das Eindringen des Farbstoffes in das Gewebe erleichtern und dem Ausbluten entgegenwirken. In den USA hat diese Verwendungsart eine große Ausdehnung angenommen, während die Entwicklung bei uns noch am Anfang steht. Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose für Textilappreturen befaßt. Hierzu wird beispielsweise das Natriumsalz der Celluloseglykolsäure auf das zu behandelnde Gewebe gebracht und anschließend in einem Säurebad die unlösliche freie Celluloseglykolsäure abgeschieden, welche das betreffende Textilgut wasserundurchlässig macht. Den gleichen Effekt erzielt man durch Tränken der Faser mit einer Lösung von Ammonium-Carboxymethylcellulose und nachfolgender Wärmebehandlung, wobei Ammoniak frei wird und die unlösliche Carboxymethylcellulose zurückbleibt. Das unlösliche Aluminiumsalz der Celluloseglykolsäure wird ebenfalls für Appreturzwecke gebraucht. Das mit Natrium-Carboxymethylcellulose vorbehandelte Gewebe wird durch ein Bad gezogen,

das ein wasserlösliches Aluminiumsalz (z. B. Sulfat, Acetat, Formiat) enthält. Das sich abscheidende Aluminiumsalz der Celluloseglykolsäure verleiht dem Gewebe dauernde Wasserfestigkeit, die auch bei wiederholtem Waschen bestehen bleibt.

Natrium-Carboxymethylcellulose erhöht das Schmutztragevermögen von Waschlaugen. Auf dieser bedeutsamen Eigenschaft beruht die umfangreiche Verwendung dieses Cellulosederivates in Waschmitteln und Seifen. Insbesondere die mit den modernen alkalifreien und kalkbeständigen Waschmitteln auf Fettalkohol- und ähnlicher Basis hergestellten Waschlösungen zeigen die unangenehme Eigenschaft, daß sich bei einem gewissen Schmutzgehalt der Lauge die Schmutzteilechen auf dem Waschgut wieder absetzen und den primär erzielten Wascheffekt illusorisch gestalten. Durch Zusatz von geringen Anteilen Natrium-Carboxymethylcellulose lassen sich diese Nachteile beheben, so daß die Waschwirkung der behandelten Lauge besser ausgenützt werden kann. Die dadurch erzielten Einsparungen sind von erheblichem Ausmaß. In gewöhnlicher Seife ergibt die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose einen besseren Griff, weicheren Schaum und erhöhte Reinigungswirkung. Die Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose in Seifen und Waschmitteln wurde in Deutschland bereits vor dem letzten Kriege in weitestem Umfange betrieben und stellte bald die Hauptanwendung dieses Produktes dar. Auch in der Schweiz und in anderen Ländern läßt sich dieses Cellulosederivat aus der Seifen- und Waschmittelfabrikation kaum mehr wegdenken.

In der Papierindustrie bestehen für Natrium-Carboxymethylcellulose ebenfalls zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten. Da Celluloseglykolsäure gegen Fett und Öl äußerst widerstandsfähig ist, hat sie in der Herstellung von fettdichtem Papier erhebliche Bedeutung erlangt. Das unlösliche Aluminiumsalz eignet sich besonders gut für diesen Zweck. Derart behandelte Papiere zeigen auch ein sehr geringes Durchlaßvermögen für Dämpfe organischer Substanzen und eignen sich deshalb als Spezialverpackungsmaterialien. Ein Zusatz von Natrium-Carboxymethylcellulose zu gewöhnlichen Papieren soll deren Reißfestigkeit erhöhen und zur besseren Fixation der Füllmittel beitragen. In vielen Fällen kann Natrium-Carboxymethylcellulose Casein vollwertig ersetzen.

Für die Fabrikation keramischer Massen ist Natrium-Carboxymethylcellulose als Quellungs- und Bindemittel vorgeschlagen worden. In Preßmassen, wie sie z. B. bei der Elektrodenherstellung nach dem Preßverfahren angewendet werden, kann Natrium-Carboxymethylcellulose als Verdickungs- und Bindemittel von Nutzen sein, ebenso bei der Herstellung von Bleistiften als Bindemittel für die Bleistiftmasse.

Von den filmbildenden Eigenschaften der Natrium-

Carboxymethylcellulose wurde bisher nur in wenigen Spezialfällen Gebrauch gemacht, obwohl solche Filme bemerkenswerte Eigenschaften besitzen. Vor allem sind sie außerordentlich lichtbeständig und zeigen weder Vergilbung noch Versprödung. Die Widerstandskraft gegenüber organischen Lösungsmitteln ist sehr hoch; Gasolin, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Methyläthylketon, Diäthyläther, Methyl- und Butylcellosolve, Äthanol, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. greifen solche Filme nicht an.

Natrium-Carboxymethylcellulose hat hervorragende Schutzkolloidwirkung in Öl-in-Wasser-Emulsionen und spielt deshalb in der Emulsionstechnik eine wichtige Rolle. Bei der Herstellung von Emulsionsfarben läßt sich Natrium-Carboxymethylcellulose als wirksames Stabilisierungsmittel verwenden, wobei die Viskositätserhöhende Eigenschaft in vielen Fällen sehr erwünscht ist. Es wird auch behauptet, daß die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose in Emulsionsfarben die Deckkraft weißer Pigmente erhöhe.

Gewisse Sorten von Natrium-Carboxymethylcellulose finden als Klebstoffe und Kleister verbreitete Anwendung. Auch im Gemisch mit Leim, Gummi arabicum usw. erhöht sie deren Haftfähigkeit auf Glas- und Metallflächen.

Erhebliche Bedeutung kommt der Natrium-Carboxymethylcellulose als Verdickungsmittel für Latexemulsionen zu. Eine eigenartige Verwendungsart ist diejenige als wässriges Schmiermittel beim Stanzen und Pressen von Blechkörpern und beim Ziehen von gewissen Drähten. In Salzlösungen bewirkt die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose eine Verzögerung oder Verhinderung der Kristallisation. In gewissen Fällen lassen sich Flüssigkeiten, die feine schwebende Teilchen enthalten, wie z. B. Fruchtsäfte, vermittels Celluloseglykolsäure klären. Von der Hygroskopizität der Natrium-Carboxymethylcellulose wird bei deren Beimengung zu Natriumhydrosulfit Gebrauch gemacht, um das feuchtigkeitsempfindliche Produkt vor Zersetzung zu bewahren. Hierzu eignen sich vorwiegend niedersubstituierte, alkalilösliche Sorten.

Die Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose in der Lebensmittelindustrie sowie in kosmetischen und pharmazeutischen Präparationen setzte eingehende Untersuchungen über die Wirkung dieses Cellulosederivates im tierischen und menschlichen Körper voraus. Zahlreiche Autoren haben zum Teil sehr umfangreiche Arbeiten hierüber durchgeführt^{5, 6, 7, 8} und sind zum Schluß gelangt, daß Na-

⁵ E. WERLE, Chem.-Ztg. **61**, 320 (1941).

⁶ V. K. ROWE, H. C. SPENCER, E. M. ADAMS und D. D. IRISH, Food Res. **9**, 175 (1943).

⁷ H. A. SELANSKI und A. M. CLARK, Food Res. **13**, 1 (1948).

⁸ C. J. BROWN und A. A. HOUGHTON, J. Soc. Chem. Ind. **60**, 254 T (1941).

trium-Carboxymethylcellulose keinerlei schädliche Einflüsse auf den Körper ausübt. Sie ersetzt in den meisten Fällen natürliche Bindemittel, wie Casein, Fruchtkernmehle (z. B. Johannisbrotkernmehl), Agar-Agar, Gelatine, Traganth, Pektin, usw.⁹

Ohne Bedenken läßt sich Natrium-Carboxymethylcellulose auch in kosmetischen und pharmazeutischen Erzeugnissen gebrauchen, beispielsweise in Zahnpasten, Lotionen, flüssigen Haarwaschmitteln usw. als Verdickungsmittel. Gelatine kapseln mit einem Überzug von Celluloseglykolsäure haben die Eigenschaft, von der sauren Magenflüssigkeit nicht angegriffen zu werden und erst in den alkalisch reagierenden Darmsäften löslich zu sein, so daß gewisse Medikamente peroral direkt in den Darm appliziert werden können. Natrium-Carboxymethylcellulose ist

⁹ D. V. JOSEPHSON und CH. D. DAHLE, *Ice Cream Rev.*, June 1945.

auch als Salbengrundlage verwendet worden, so zur Herstellung von Schutzsalben gegen Berührung mit giftigem Bleibenzin. Hochviskose Lösungen des Celluloseäthers eignen sich in der Medizin als Kontaktsubstanzen für iontophoretische Behandlungen.

Die angedeuteten Verwendungsmöglichkeiten für Natrium-Carboxymethylcellulose, denen noch zahlreiche weitere beigelegt werden könnten, lassen erkennen, daß aus einem Produkt, das anfänglich nur als Austauschmaterial für Naturstoffe geschaffen wurde, im Verlaufe weniger Jahre ein Erzeugnis von eminenter Bedeutung für die verschiedensten Industriezweige geworden ist. Aus zahllosen Fabrikationsprozessen läßt es sich nicht mehr wegdenken. Einmal mehr hat der Chemiker es verstanden, mit einem künstlich geschaffenen Produkt Naturstoffe nicht nur einfach zu ersetzen, sondern in vielen Beziehungen deren Eigenschaften weit zu übertreffen.