

Schlussbericht

Verbundvorhaben Thüringer Applikationsplattform für homogene Polysaccharidchemie - TAP -



im Rahmen des Forschungsprogrammes des BMBF
„Innovative Regionale Wachstumskerne“
Modul WK-Potenzial

„Upscaling von Aminocellulose für biosensorische und
kosmetische Anwendungen“

Teilprojekt 3
**„Technische Grundlagen zur Herstellung von
Aminocellulosen“**

Förderkennzeichen: 03WKP16C

Laufzeit: 01. Januar 2011 bis 31. Dezember 2012

1. Kurze Darstellung

1.1. Aufgabenstellung

Das Ziel war die Entwicklung und Bereitstellung eines kleintechnischen Verfahrens zur wirtschaftlichen Produktion verschiedener Aminocellulosen im kg-Maßstab. Dabei wurden z.T. die Ergebnisse der Forschungen in Teilprojekt 1 genutzt und in den Technikumsmaßstab entwickelt. Bereits bekannte Synthesewege wurden optimiert und völlig neue Synthesewege erforscht.

1.2. Voraussetzungen

Die Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil- und Kunststoffe mbH (OMPG) ist eine 100%ige Tochter des TITK. Die enge Kooperation dieser beiden Einrichtungen basiert auf der Überführung von wissenschaftlich-technischen Ergebnissen hin zur Marktreife. Erkenntnisse aus Forschungsprojekten des TITK werden in technisch relevante Lösungen umgesetzt. Das Ziel dieser Bestrebungen ist die Platzierung von Produkten oder Dienstleistungen am Markt.

Im TITK wurden zurückliegend umfangreiche Untersuchungen am Lösemittelsystem DMA/LiCl durchgeführt. Ziel war die Überführung von homogenen Synthesen spezieller Cellulosederivate in den kleintechnischen Maßstab. Dazu steht ein modernes Synthesetechnikum mit 1 Liter-, 5 Liter-, und 20 Liter-Edelstahlreaktoren zur Verfügung. Die wissenschaftlichen, personellen und technischen Voraussetzungen zur Bearbeitung dieses Themas waren sehr gut.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt war in 7 Hauptarbeitspakete unterteilt:

- 3.1. Synthese von EDA-Cellulosen, Bereitstellung von Mustermengen
- 3.2. Tosylierung in DMA/LiCl – Rheologische Untersuchungen
- 3.3. Tosylierung in DMA/LiCl – Verwendung eines Reaktors mit Planetenrührer
- 3.4. Tosylierung in DMA/LiCl – Versuche im Knetzer
- 3.5. Recycling der Komponenten des Systems DMA/LiCl
- 3.6. Neue Lösungsmittelsysteme
- 3.7. Umsetzung von Tosylcellulosen mit Aminen im kleintechnischen Maßstab

Die im Teilprojekt 1 durchgeführten Untersuchungen zur Herstellung quartärer Ammoniumsalze (Teil des Hauptarbeitspaketes 3.7.) ergaben zu geringe Amingehalte am Cellulosemolekül. Deshalb stellen die Ammoniumsalze keine sinnvolle Alternative zu den Diaminprodukten etwa als antibakterielle Verbindungen dar und wurden daher in der OMPG nicht weiter entwickelt. Dafür konnte erheblicher Mehraufwand in die Untersuchungen zur Erforschung neuer Lösungsmittelsysteme sowie die Umsetzung von Tosylcellulosen mit Ammoniak investiert werden.

Die beiden Meilensteine wurden erreicht.

1.4. Stand der Wissenschaft und Technik

Homogene Polysaccharidchemie wird aktuell nicht im industriellen oder kleintechnischen Maßstab betrieben. Auch Technologieentwicklungen oder Upscaling-Versuche zu diesem Verfahrenskomplex sind nicht bekanntgeworden. Weitere Informationen zum Stand der Wissenschaft sind im Bericht des Teilprojektes 1 beschrieben.

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit der Projektpartner entwickelte sich wie geplant. Die Ergebnisse der Grundlagenuntersuchungen der Uni Jena wurden von der OMPG einerseits zur Probenherstellung und andererseits zur Entwicklung der Verfahren in den kleintechnischen Maßstab genutzt. Daneben gab es einen regen Erfahrungsaustausch zu allen praktischen Syntheseproblemen. Probelieferungen erfolgten von der OMPG zur Hautklinik, zur Firma Ewald und an das FZMB. Die entsprechenden Testergebnisse wurden auf den Projekttreffen vorgestellt und diskutiert.

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung, Ausführungen zu den wissenschaftlichen Ergebnissen (nach Arbeitspaketen), Gegenüberstellung mit den vorgegebenen Zielen

AP3.3.1.1. Synthese von EDA-Cellulose – Bereitstellung von Mustermengen

Zur Bereitstellung der Mustermengen wurde die bereits erarbeitete optimierte 2-stufige Synthese genutzt (Synthেসvorschriften Nr. 1, 3 und 6). Diese homogene Umsetzung von Cellulose mit p-Toluensulfonsäurechlorid (Tosylchlorid) und Triethylamin ergibt Tosylcellulosen mit sehr gut reproduzierbaren DS-Werten und guter Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösemitteln (AP 3.3.1.3.). Je nach Polymerisationsgrad der Cellulosen wurden Lösungen mit 4,5-5,6 Masse% Cellulosegehalt als Ausgangsmaterial eingesetzt. Untersuchungen zur weiteren Erhöhung der Cellulosekonzentration werden im Abschnitt zu Arbeitspaket 3.3.1.3. behandelt.

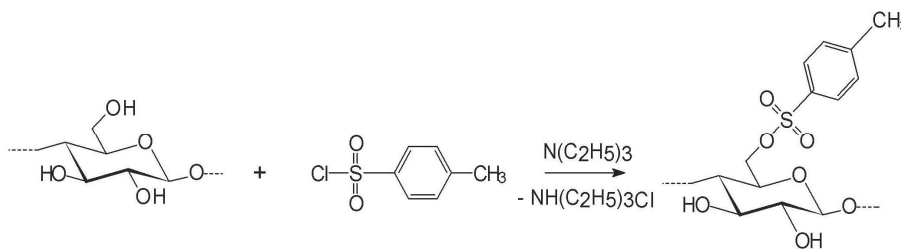


Bild 1: Tosylierung von Cellulose (Reaktionsschema)

Die darauffolgende Umsetzung zu Aminocellulosen durch nukleophile Substitution erfolgt gemäß Synthesevorschrift 6, die hohen molaren Überschüsse an Amin sind zur Verhinderung von Vernetzungsreaktionen notwendig.

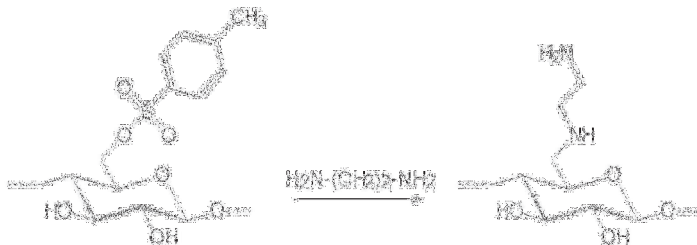


Bild 2: Umsetzung von Tosylcellulose mit Ethylendiamin (EDA), schematisch.

gestattet die Nutzung eines Das Syntheseverfahrens kann durch den Einsatz verschiedener Di- und Oligoamine für die Herstellung einer breiten Auswahl an Aminocellulose Typen genutzt werden (siehe AP 3.3.1.7.1.).

Es wurden 3 verschiedene Aminocellulose Typen (EDA-, TAEA- und PEHA-Cellulose) als Testmuster zur Verfügung gestellt.

Die Ansätze im Technikumsmaßstab wurden im 5-Liter-Reaktor durchgeführt, ausgehend von 180 g Tosylcellulose, aufgelöst in 1,8 l DMSO. Nach Trocknung wurden die Substanzen 1%ig in Wasser gelöst und als Lösung an die Projektpartner übergeben. Die Substitutionsgrade von Amin und am Polymer verbliebenen Tosylgruppen wurden durch Elementaranalyse der entsprechenden Heteroatome (N%, S%) bestimmt.

AP3.3.1.2. Tosylierung in DMA/LiCl – Rheologische Untersuchungen

Auf der Grundlage der Arbeiten zu AP 1.2. „Rheologische Untersuchungen unter technischen Bedingungen“ von Partner 1 (Uni Jena) wurden Drehmomentverläufe bei der

Tosylierung von Cellulose im 2-Liter-Glasreaktor gemessen. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Partner 1 überein. Die Viskositäten nehmen, wie erwartet, während der Reaktion stark ab. Somit ist der detaillierte Verlauf der Viskositäten während der Reaktionszeit für die technische Umsetzung zweitrangig, wichtig ist der Maximalwert während des Reaktionsstarts und des Einmischens der Reagenzien.

Somit muss die Cellulosekonzentration und damit die Startviskosität der Lösung an die verwendete Reaktorgeometrie angepasst werden.

Tabelle 1: Viskositäten verschiedener Celluloselösungen in DMA/LiCl

Zellstoff, DP	Konzentration	Temperatur	Viskosität bei $\gamma = 1/s$
Ethernier, 1246	4,0%	25°C	602 Pa s
Ethernier, 1246	4,0%	70°C	173 Pa s
Cellunier, 454	4,5%	25°C	14,6 Pa s
Cellunier, 454	4,5%	70°C	6,5 Pa s
Cellunier, 454	6,0%	25°C	1879 Pa s

Tabelle 1 zeigt die aus den Fließkurven resultierenden Viskositätswerte verschiedener Celluloselösungen bei der niedrigen Schergeschwindigkeit von 1/s. Insbesondere niedrige Schergeschwindigkeiten besitzen die größte praktische Relevanz. Die Fließkurven wurden mit einem Rotationsviskosimeter „Haake Mars“ unter Verwendung der Platte gegen Platte Geometrie aufgenommen. Alle 4,5%igen Lösungen können mit Ankerrührern problemlos bewegt werden. Eine 6%ige Lösung von Cellunier in DMA/LiCl kann gerade noch im Reaktor mit Ankerrührer bewegt und umgesetzt werden, bei über 2000 Pa s ist der Einsatz eines Planetenrührers notwendig. Weitere Ergebnisse zum Zusammenhang von Lösungsviskosität und Rührgeometrien sind in AP 3.3.1.3. und 3.3.1.4. beschrieben.

AP3.3.1.3. Tosylierung im System DMA/LiCl - Verwendung eines Reaktors mit Planetenrührer

Eine Einsparung von Lösemittel bei homogenen Prozessen bedeutet die Verringerung der Stoffströme und des Recyclingaufwandes. Auch für die kleintechnische Realisierung ergibt sich daraus eine deutliche Steigerung der Kosteneffizienz. Daher sollten die mit Ankerrührern handhabbaren relativ geringen Cellulosekonzentrationen von höchstens 6% weiter erhöht werden.

Planetenrührwerke sind dafür prinzipiell sehr gut geeignet, da sie in großen Viskositätsbereichen einsetzbar sind. Niedrigviskose Medien (gegen Ende der Reaktionszeit) werden noch ausreichend durchmischt und hochviskose Medien bis hin zu teigartigen Reaktionsgemischen können ebenso durchmischt und verarbeitet werden.

Die Versuche zur Tosylierung von Cellulose dienen der Neuausrichtung der wesentlichen Reaktions- und Verfahrensparameter, wie Reaktionszeit und -temperatur, Molverhältnisse und Aufarbeitungstechnik. Die Umsetzungsgrade bei verschiedenen Cellulosekonzentrationen wurden geprüft. Alle Reaktionen wurden mit 1,3 mol Tosylchlorid/AGU durchgeführt.

Tabelle 2: Tosylierungen im 1000 ml Planetenrührer (Linden LPM 1), Lösesystem DMA/LiCl, 4h, 25°C, 1,3 mol Tos-Cl/AGU

Probe	Cellulose %	DS _{Tosyl}	DS _{Cl}
Tos-Cell T21	7	0,73	0,04
Tos-Cell T22	8	0,67	0,05
Tos-Cell T23	10	0,32	0,02
Tos-Cell T24	12	Probe inhomogen	

Der Planetenrührer LPM 1 der Firma Linden gestattet die weitere Erhöhung der Cellulosekonzentration auf 8%. Bis dahin treten keine signifikanten Verringerungen der Umsatzgrade und DS_{Tosyl}-Werte auf (siehe Tabelle 2). Bereits beim Einsatz von 10% Cellulose wird aber nur noch ein kleiner Substitutionsgrad von 0,32 erreicht. Eine 12%ige Celluloselösung ist mit dem verwendeten Gerät nicht mehr handhabbar. Ursache dafür ist

die ungenügende Einmischung der Reagenzien in die hochviskose Lösung. Eine Vermessung des verwendeten Planetenrührers unter Einbeziehung von Technikern und der Herstellerfirma ergab, dass die Rührergeometrie nicht optimal ist. Die beiden Rührer greifen mit ihren Rührarmen nicht genügend weit ineinander, so dass die Scherkraft dazwischen für hochviskose Medien nicht ausreicht. In manchen Fällen wickelt sich die hochviskose Lösung an beiden Rührern auf. Eine effektive Einmischung der Reagenzien ist so nicht möglich. Die in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen zeigen die prinzipielle Möglichkeit, hohe Cellulosekonzentrationen homogen umzusetzen. Allerdings sind die realisierbaren Umsatzgrade stark von der zur Verfügung stehenden Technik abhängig. Die Werte in Tabelle 2 gelten deshalb nur für den im speziellen Fall verwendeten Reaktor.

Aufgrund der nicht optimalen Rührergeometrie des verwendeten Planetenrührers wurde ein weiterer Reaktor mit Planetenrührer (PML 40 von Netsch) für die homogene Tosylierung verwendet. Damit gelang eine weitere Steigerung der Cellulosekonzentrationen auf bis zu 12%. Allerdings ist ab einer Cellulosekonzentration von 13% eine Abnahme der DS_{Tosyl} -Werte zu beobachten.

Tabelle 3: Tosylierungen im 30 l Planetenrührer (PML 40, Netsch), Lösesystem DMA/LiCl, 4h, 25°C, 1,3 mol Tos-Cl/AGU

Probe	Cellulose %	DS_{Tosyl}	DS_{Cl}
Tos-Cell T23-1	10	0,77	0,02
Tos-Cell T24-1	12	0,68	0,03
Tos-Cell T25-1	13	0,50	0,06
Tos-Cell T26-1	14	0,33	0,02

Somit geht die Effektivität der Umsetzung von 59% bei einer Cellulosekonzentration von 10% auf 38% bei einer Cellulosekonzentration von 13% zurück.

Reaktoren mit Planetenrührer sind bei geeigneter Ausführung in der Lage, Tosylierungen von bis zu 12%igen Celluloselösungen ohne nennenswerte Umsatzeinbußen zu realisieren. Sie sind insbesondere zur Einmischung niedrigviskoser Flüssigkeiten in hochviskose Medien besser geeignet als Knetter (siehe AP 3.3.1.4). Wichtige Eigenschaften dieser Tosylcellulosen wie Löslichkeit und Reaktivität unterscheiden sich nicht von denen, die aus Lösungen mit geringer Cellulosekonzentration hergestellt wurden.

AP 3.3.1.4. Tosylierung im System DMA/LiCl- Verwendung eines Kneters

Die geometrische Konstruktion eines Schaufelkneters ist ideal zur Durchmischung hochviskoser Lösungen oder Reaktionsmassen. Das Ziel dieses Arbeitspaketes ist die weitere Steigerung der Cellulosekonzentration zur Einsparung von Lösemittel und Verringerung des Recyclingaufwandes. Für die Versuche zur Tosylierung 8-12%iger Celluloselösungen (Cellunier F, DP 454) wurde ein Schaufelknetter der Firma Hermann Linden mit 5 Liter nutzbarem Volumen verwendet.

Tabelle 4: Tosylierungen im 5-Liter-Linden-Knetter, Lösesystem DMA/LiCl, 4h, 25°C, 1,3 mol Tos-Cl/AGU

Probe	Cellulose %	DS_{Tosyl}	DS_{Cl}
Tos-Cell K 1	8	0,61	0,06
Tos-Cell K 2	9	0,58	0,12
Tos-Cell K 3	10	0,49	0,07
Tos-Cell K 4	12	Probe inhomogen	

Die Herstellung klarer Lösungen von Cellunier F im Lösesystem DMA/LiCl war bis zur Konzentration von 12% problemlos. Die zur chemischen Umsetzung notwendige Einmischung der Reagenzien Triethylamin und Tosylchlorid bereitete dagegen mit zunehmender Cellulosekonzentration Probleme. Die Einmischung von niedrigviskosen Komponenten in eine hochviskose Masse ist, wie die Erfahrungen mit den Versuchen im Planetenrührer zeigen, der limitierende Schritt. Der uns zur Verfügung stehende Knetter

bestreicht nicht das gesamte Reaktorvolumen. Es existieren Toträume, in denen sich Triethylamin und Tosylchlorid sammeln. Somit ist keine reproduzierbare chemische Umsetzung von Cellunier F-Lösungen mit über 10% Celluloseanteil mit diesem Gerät zu erreichen.

AP 3.3.1.5.1. Recycling von DMA

Die Untersuchungen zum kleintechnischen Recycling ermöglichen die nunmehr routinemäßige Rückgewinnung des Cellulose-Lösemittels N,N-Dimethylacetamid (DMA). Dazu werden die Tosylcellulosen nach Ende der Reaktionszeit nicht wie in der Literatur beschrieben in Wasser, sondern in Ethanol ausgefällt, wodurch wasserfreie Ethanol/DMA-Mischungen entstehen. Die destillative Aufarbeitung der azeotropen DMA/Wasser-Mischungen wäre zu aufwändig, das Ethanol lässt sich dagegen aufwandsgering vom DMA trennen. Nach Vakuumdestillation und Lagerung über Molsieb wird das DMA als Celluloselösungsmittel wiederverwendet. Die Reinheit des DMA wurde mittels Brechungsindex und Karl-Fischer-Titration überwacht. Die Recyclingrate für DMA lag für alle kleintechnischen Versuche über 95%.

AP 3.3.1.5.2 Recycling von LiCl und Toluensulfonsäure

Nach Isolierung des Rohproduktes Tosylcellulose bleibt eine Mischung aus Ethanol, DMA, LiCl, Toluensulfonsäure und Nebenprodukten zurück. Nach der destillativen Abtrennung von Ethanol und DMA verbleibt im Sumpf die Mischung von LiCl, TEA und Toluensulfonsäure. Zur Trennung und Rückgewinnung dieser Komponenten wurden von der Uni Jena im Zusammenarbeit mit der Uni Leipzig umfangreiche Untersuchungen durchgeführt (siehe Bericht Uni Jena, AP 1.3). Die OMPG untersuchte die alternative Abtrennung des LiCl durch fraktionierte Kristallisation. Dazu wurde durch Wasserzugabe zum Destillationsrückstand, Erhitzen zum Siedepunkt und nochmaliger Zugabe des Rückstandes eine gesättigte bzw. übersättigte Lösung hergestellt. Beim Abkühlen fällt zunächst p-Toluensulfonsäure aus. Nach deren Abtrennung wurde weiter abgekühlt, wobei ein Teil des LiCl sauber auskristallisiert und abgetrennt werden kann. In der Restlauge wird wieder Destillationsrückstand gelöst, wodurch wieder eine übersättigte Lösung entsteht. Die besten Ergebnisse resultierten aus einem flachen Temperaturprofil, also einer langsamen Abkühlung von 80°C bis 40°C mit einer Rate von 3°C/h. Mit dieser Methode konnten unter Verwendung von Labormitteln 85% des eingesetzten LiCl recht aufwandsgering zurückgewonnen werden. Das Potential dieses einfachen Verfahrens kann aber nur durch Anschaffung eines geeigneten Kristallisationsreaktors o.Ä. ausgeschöpft werden. Darüber hinaus wurde die Abtrennung des LiCl durch Fällung als schwerlösliches Carbonat in Betracht gezogen und die prinzipielle Machbarkeit untersucht. Der Destillationsrückstand wurde dazu in Wasser aufgenommen und zur entstehenden Lösung eine wässrige Na₂CO₃-Lösung hinzugefügt, wonach LiCO₃ ausfällt. Nach Abtrennung kann durch Zugabe der molar notwendigen Menge HCl reines LiCl gewonnen werden. Eine umfassende Untersuchung dieser Methode im kleintechnischen Maßstab konnte innerhalb dieses Arbeitspaketes nicht durchgeführt werden.

AP3.3.1.6. Neue Lösungsmittelsysteme, technische Route

Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung und Bereitstellung einer technisch gangbaren Alternative zur Tosylierung von Cellulose im Lösesystem DMA/LiCl. Seit etwa einem Jahrzehnt werden verschiedene ionische Flüssigkeiten als Celluloselösungsmittel erforscht und zuletzt auch beworben. Die aus eigenen Vorarbeiten resultierenden Erfahrungen zeigen, dass IF durchaus wichtige Vorteile gegenüber DMA/LiCl besitzen, wie z.B. die sehr schnelle Auflösung der Cellulose und die breite Auswahl verschiedener IF. Es konnten aber auch einige Nachteile festgestellt werden die sich meist nur ganz spezifisch bei definierten Anwendungen zeigen und nicht verallgemeinert werden können. Dazu zählen die hohe Lösungsviskosität, die praktische Unmöglichkeit der Destillation im Sinne des Recycling und gelegentlich auftretende Nebenreaktionen. Es war also notwendig, die Durchführbarkeit der Tosylierung von Cellulose in IF detailliert zu untersuchen.

Tosylierungen in 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (BMIMCl), 1-Allyl-3-methylimidazolium-chlorid (AMIMCl) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-diethylphosphat wurden untersucht. Erste Versuche zur Tosylierung von mikrokristalliner Cellulose in AMIMCl bei 10°C und Verwendung von Pyridin als Base ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die hohe Viskosität der Reaktionsmischung verhinderte eine effektive Durchmischung, woraus eine nicht einheitliche Substitution resultierte. Die Probe konnte in ein tosyliertes Produkt ($DS_{\text{Tosyl}} = 1,08$) und einen nahezu unsubstituierten Anteil getrennt werden ($DS_{\text{Tosyl}} = 0,05$). Zwar fallen die Viskositäten von Celluloselösungen in IF mit steigender Temperatur stark ab, aber höhere Temperaturen kommen für diese Synthese nicht in Frage, da dann die Chlorierung stark begünstigt wird.

Um die Viskositäten der Reaktionsmischungen zu senken, wurden entweder Pyridin oder DMF zur Celluloselösung in IF zugemischt. Diese Synthesevarianten in verschiedenen

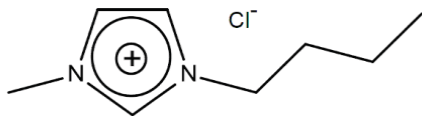


Bild 3: Struktur der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

Systemen IF/Zweitlösemittel wurden umfassend untersucht. Lösungen von Cellulose in BMIMCl tolerieren bis zu 3 Gewichtsteile Pyridin ohne Ausfällung des Polymers. Schließlich wurde das Verhältnis 1/1 für die beiden Lösungsmittel BMIMCl und Pyridin verwendet. Die Tosylierung geschieht dann durch Zugabe von Tosylchlorid. Durch das Vorhandensein des Pyridins ist keine zusätzliche Base mehr notwendig. Die Reaktionstemperatur betrug 25°C. Beim Einsatz von einem mol Tosylchlorid pro AGU wurde nur ein geringer Substitutionsgrad erreicht (Probe TosC 8), die Verdopplung ergab abhängig von der Reaktionszeit DS-Werte zwischen 0,29 (Probe TosC 9) und 0,50 (Probe TosC 11).

Höhere DS-Werte bis 1,03 wurden beim Einsatz von 3 oder 4 mol Tosylchlorid pro AGU erreicht (Probe TosC 22). Der Einsatz von 5 mol Tosylchlorid brachte dann aber keine weitere Erhöhung des DS-Wertes (Probe TosC 25). Eine mögliche Erklärung dafür ist die geringere Reaktivität der sekundären Hydroxyfunktionen im Vergleich mit der primären O-6-Position.

Im Vergleich zum Tosylierungsverfahren im System DMA/LiCl ist die Effektivität geringer, es werden nur etwa 27% des Tosylchlorid nach 16h umgesetzt. Das DMA/LiCl-Verfahren dagegen erreicht bereits nach 4 h eine Reagenzausbeute von etwa 70%.

Zusätzlich wurden Tosylierungsversuche in Mischungen von BMIMCl und dipolar aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Im System BMIMCl/DMF ist Triethylamin als Base nicht verwendbar, da nicht löslich. In dieser heterogenen Mischung konnte keine Tosylierung erreicht werden. (Probe TosC 26). Pyridin und 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP) ergaben zunächst homogene Reaktionsmischungen mit Cellulose/BMIMCl/DMF Lösungen, aber nach der Zugabe von Tosylchlorid tritt eine Trübung auf und das System geht in den heterogenen Zustand über. Relevante Umsetzungen konnten nur in Gegenwart von DMAP realisiert werden (TOSC 28). Die Zweitlösemittel müssen also nicht nur die Funktion der Verdünnung der Lösungen erfüllen, sie sollen auch die mit steigendem DS hydrophober werdende Tosylcellulose in Lösung halten.

Tabelle 5: Tosylierungen von Cellulose in BMIMCl/DMF

Probe	Base	Mol Tos-Cl/AGU	Reaktionszeit (h)	DS_{Tos}	DS_{Cl}
TosC 26	Et ₃ N	2	4	0,00	0,01
TosC 27	Pyridin	3	4	0,01	0,02
TosC 28	DMAP	2	4	0,29	0,05

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) wurde in Kombination mit LiCl bereits als Celluloselösungsmittel genutzt (Tamai et al. 2004). Die Tosylierung in Gegenwart von Pyridin konnte als homogener Prozess geführt werden, ergab aber zunächst einen DS-Wert von nur

0,14 (TosC 30). Tosylierungen von Cellulose in BMIMCl/DMI in Gegenwart von DMAP als Base ergaben Produkte mit DS Werten von 0,38 (TosC 31, 2 mol Tos-Cl/AGU) und 0,86 (TosC 32, 3 mol Tos-Cl/AGU). Während dieser Versuche trat nach 1-3 h eine Phasenseparation auf. Das Auffinden einer geeigneten Base wurde also zum Kernproblem für die Realisierung einer vollständig homogenen Tosylierung. Die Base sollte einen höheren pK_S -Wert als Pyridin besitzen und gut mischbar mit den eher polaren IF sein. Methylimidazol erfüllt diese Voraussetzungen, allerdings ist der Einsatz weniger polarer Basen im Hinblick auf das Recycling günstiger. Die Abtrennung von der IF kann dann durch Extraktion mit hydrophoben Lösungsmitteln erfolgen, was bei einer hydrophileren Base nicht möglich wäre. Deshalb wurde letztlich 1-Butylimidazol (BIM) für weitere Versuche eingesetzt (Tabelle 6). Es ist gut mit den IF mischbar und besitzt durch die Butyl-Funktion eine niedrigere Polarität, ist also hydrophober als 1-Methylimidazol.

Tabelle 6: Tosylierungen von Cellulose in BMIMCl/DMI

Probe	Base	Mol Cl/AGU	Tos-	Reaktionszeit (h)	DS _{Tos}	DS _{Cl}
TosC 30	Pyridin	3		24	0,14	0,01
TosC 31	DMAP	2		4	0,38	0,02
TosC 32	DMAP	3		4	0,86	0,10
TosC 33	BIM	2		4	0,59	0,02
TosC 34	BIM	2		8	0,62	0,03
TosC 35	BIM	2		24	0,62	0,06
TosC 36	BIM	3		2	0,84	0,01
TosC 37	BIM	3		4	0,95	0,02
TosC 38	BIM	3		6	1,01	0,03
TosC 39	BIM	3		8	1,02	0,04
TosC 40	BIM	3		24	1,14	0,08

Die Tosylierung von Cellulose in BMIMCl/DMI verlief über die gesamte Reaktionszeit hinweg homogen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Pyridin als Base konnten hier beim Einsatz von 2 mol Tos-Cl/AGU DS-Werte um 0,6 erreicht werden (TosC 33-35). Die Reaktion war nach 4 h beendet, längere Reaktionszeiten führten nicht zu einer weiteren Erhöhung der Substitutionsgrade. Das entspricht den Ergebnissen der Untersuchungen in DMA/LiCl. Bei Molmengen von 3 mol Tos-Cl/AGU dagegen (TosC 36-40) wurde eine Zeitabhängigkeit festgestellt. Die DS_{Tosyl}-Werte stiegen von 0,84 nach 2 h auf 0,95 nach 4 h und 1,14 nach 24 h Reaktionszeit. Trotz der hohen Chloridionenkonzentrationen (BMIMCl und Tos-Cl) zeigten alle Produkte bis zu einer Reaktionszeit von 8 h nur kleine DS_{Cl}-Werte bis 0,04.

Es ist also gelungen, eine alternative Syntheseroute zur Tosylierung von Cellulose zu finden. Dazu war es notwendig, erstens die Viskositäten der Celluloselösungen durch Zugabe eines Zweitlösemittels zu senken und zweitens eine geeignete Base zu finden. Die Kombination von 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) als Zweitlösemittel und 1-Butylimidazol (BIM) als Base ermöglichte eine durchweg homogene Reaktionsführung.

Die technische Realisierbarkeit dieses Verfahrens kann mit dem derzeitigen Wissensstand jedoch nicht abschließend beurteilt werden. Die Effektivität ist erheblich geringer (30% Reagenzausbeute gegenüber 70% beim DMA/LiCl-Verfahren). Ob sich die Effektivität durch den Einsatz anderer Basen erhöhen lässt, bedarf weiterer Untersuchungen.

AP3.3.1.7.1. Umsetzungen mit aliphatischen Diaminen

Im Rahmen des Vorhabens wurden 4 verschiedene Aminocellulose Typen in Mengen von mehreren 100 g hergestellt. Die in Bild 4 gezeigten Amine wurden mit Tosylcellulose zu den jeweiligen Aminocellulosen erfolgreich im 5 Liter-Reaktor umgesetzt. In allen Fällen konnten durch nukleophile Substitution der Tosylgruppen die entsprechenden Aminocellulosen mit praktischen Ausbeuten von über 90% erhalten werden. Es treten Resttosylgehalte (DS bis etwa 0,2) und sehr geringe Chlorgehalte (DS unter 0,1) auf. Beides ist für Wasserlöslichkeit und die untersuchten Anwendungen unproblematisch.

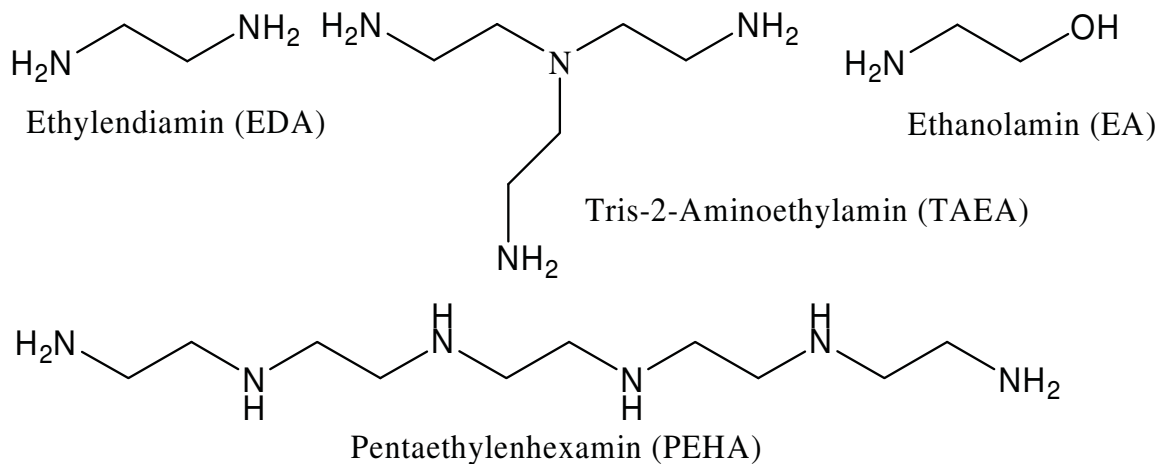


Bild 4: Amine, die zur Herstellung der Aminocellulosen verwendet wurden

Der zur Vermeidung von Vernetzungsreaktionen notwendige hohe Überschuss an Amin (20 mol/AGU) ist im Hinblick auf eine Verfahrensentwicklung, zumindest beim Einsatz hochpreisiger Amine, nicht vorteilhaft. Neben den Di- und Oligoaminen EDA, TAEA und PEHA wurde deshalb auch die bei Projektbeginn nicht vorgesehene Verwendung von Ethanolamin im kleintechnischen Maßstab erprobt. Ethanolamin besitzt nur eine Aminogruppe, so dass eine Vernetzung unter Reaktionsbedingungen nicht erwartet werden kann. Vorarbeiten der Uni Jena (siehe Bericht der Uni Jena) bestätigten diese Annahme. Auch bei den Synthesen im kleintechnischen Maßstab trat keine Vernetzung auf. Der Einsatz von 5 mol Ethanolamin/AGU ergab ein wasserlösliches Produkt mit einem $\text{DS}_{\text{Ethanolamin}} = 0,78$. Die Tosylfunktionen wurden dabei nahezu vollständig substituiert ($\text{DS}_{\text{Tosyl}} = 0,03$). Die Reaktionsbedingungen wurden analog den Synthesen der anderen Aminocellulosen gewählt (6 h, 100 °C). Die bioaktiven Wirkungen der Ethanolaminocellulosen werden derzeit getestet.

AP3.3.1.7.2. Umsetzungen mit Ammoniak

In Anlehnung an die Umsetzung von Tosylcellulosen mit Di- und Oligoaminen, bei denen die Tosylgruppe substituiert wird, wurde die Reaktion von Ammoniak mit Tosylcellulose erprobt. An der Syntheseanlage wurden zunächst die technischen Voraussetzungen zur Einleitung von Ammoniak geschaffen. Nach direktem Anschluss einer Ammoniak-Druckgasflasche an das Dosiersystem der Syntheseanlage ist die Einleitung von flüssigem Ammoniak in die Reaktoren möglich.

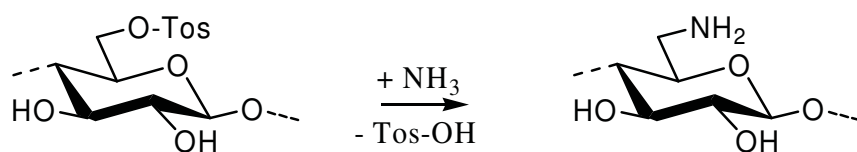


Bild 5: Umsetzung von Tosylcellulose mit Ammoniak (schematisch)

Das in Bild 5 gezeigte Reaktionsschema ist stark idealisiert dargestellt, eine vollständige Substitution der Tosylfunktion wäre der Idealfall, in Wahrheit verbleiben noch Tosylgruppen am Polymer. Die Frage war, ob eine Wasserlöslichkeit der Produkte erreicht werden kann, was eine zu große Anzahl an verbleibenden hydrophoben Tosylgruppen verhindern würde. Dazu wurden verschiedene Synthesevarianten untersucht.

Zunächst wurde Tosylcellulose mit einem DS von 0,89 im Druckreaktor mit einem Überschuss flüssigem Ammoniak versetzt und unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Dabei löste sich die Tosylcellulose und der Druck stieg auf 14 bar. Nach 1,5 h Reaktionszeit wurde nach Ablassen des Ammoniaks die Probe in Isopropanol aufgenommen und mehrmals gewaschen. Die Bestimmung der Gehalte an Schwefel und Stickstoff dieser Probe (NH_3 -Cell T1) ergab folgende DS-Werte: $\text{DS}_{\text{NH}_2} = 0,31$; $\text{DS}_{\text{Tos}} = 0,53$. Die Probe ist quellbar aber nicht

wasserlöslich. Es wurden Untersuchungen zur Erhöhung der Reaktionszeit, zur Verwendung von NaOH als Katalysator sowie zur vorherigen Auflösung der Tosylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die höchsten DS_{Tosyl} -Werte wurden bei folgenden Proben erreicht:

NH₃-Cell T1; DS_{NH_2} : 0,31

NH₃-Cell T3; DS_{NH_2} : 0,34

NH₃-Cell T4; DS_{NH_2} : 0,32

NH₃-Cell T5; DS_{NH_2} : 0,33

NH₃-Cell T9; DS_{NH_2} : 0,30;

Entsprechend dem Substitutionsgrad der eingesetzten Tosylcellulose besitzen alle diese Proben noch einen DS_{Tosyl} von etwa 0,5, wodurch eine Wasserlöslichkeit verhindert wird. Unabhängig von der eingesetzten Synthesevariante konnten keine wasserlöslichen Proben hergestellt werden.

AP3.3.1.7.3. Herstellung quartärer Ammoniumsalze

Als mögliche Alternative für die bisher beschriebenen Synthesen von Aminocellulosen wurden in Jena grundlegende Untersuchungen zur Umsetzung von Tosylcellulosen mit tertiären Aminen zu quartären Ammoniumsalzen der Cellulose im Labormaßstab durchgeführt (Bericht Uni Jena AP 1.5.3). Dabei entstanden wasserunlösliche 6-Deoxy-6-triethylaminotosylcellulosen mit nur geringen Ammoniumgehalten (DS bis etwa 0,15).

Unter Anwendung von Druckreaktoren wurden an der OMPG Versuche mit Reaktionstemperaturen durchgeführt, die über der Siedetemperatur des Triethylamins liegen (bis 110°C). Auch diese Möglichkeit bewirkte keine Intensivierung des nukleophilen Austausches der Tosylfunktionen. Die DS_{Ammonium} -Werte bewegten sich auch hier im Bereich von 0,2. Die resultierenden Proben waren wasserunlöslich. Daraus kann geschlossen werden, dass die Herstellung von quartären Ammoniumsalzen der Cellulose keine Alternative zur Synthese der Aminocellulosen aus Tosylcellulose darstellt.

2.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Zuwendung von 147.835,00 Euro wurde zweckgebunden verbraucht. Die Personalkosten (Pos. 0837) fielen aufgrund von Mitarbeiterwechseln und damit verbundenen Änderungen im Gehaltsgefüge um 4.277,09 EUR höher aus. Dafür wurden bei den Materialkosten (Pos. 0813) 2.417,37 EUR eingespart. Die geplante Anschaffung des Absperrventils mit Dosiereinrichtung war wegen erfolgreicher Reparatur des Altteils nicht notwendig. Die geringfügig höheren Selbstkosten des Vorhabens (Pos. 0881) von 1.103,52 EUR wurden durch Eigenmittel ausgeglichen.

2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die an der OMPG durchgeführten Syntheseoptimierungen und Arbeiten zum Upscaling zeigten, dass der kleintechnische Maßstab der Aminocelluloseherstellung sicher realisiert werden konnte. Die Industriesynthese basiert im grundlegenden Sinne auf dem Technikumsmaßstab und muss daher als durchaus möglich und realisierbar angesehen werden. Möglichkeiten für das Recycling des Celluloselösemittelsystems DMA/LiCl wurden aufgezeigt. Neben Weiterentwicklung der bisher nur „laborbekannt“ Synthesen von Tosyl- und Aminocellulosen wurden mehrere Alternativen untersucht. Sehr umfangreich wurden neue Celluloselösemittel für die Herstellung von Tosylcellulosen auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten untersucht. Desweiteren wurden neue Synthesewege zur direkten Umsetzung von Tosylcellulosen (mit oder ohne Lösemittel) mit Ammoniak erprobt sowie die kleintechnische Herstellung des ursprünglich nicht geplanten Derivates Ethanolaminocellulose realisiert. Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass damit die zu Beginn des Vorhabens offenen Fragen umfassend beantwortet werden konnten.

2.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das von der OMPG durchgeführte Upscaling bereitete den Weg für umfangreiche Anwendungstests in den Bereichen Kosmetik und Bioanalytik. Die OMPG wurde infolge der Projektarbeiten in die Lage versetzt, Kleinmengen an Aminocellulosen und Tosylcellulosen selbst zu synthetisieren und zu vermarkten. Desweiteren können die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Projektes als Grundlage für Entwicklung eines industriell gangbaren Prozesses dienen. Dafür ist allerdings aus unserer Sicht die Zusammenarbeit mit Unternehmen zwingend erforderlich, die ja im Rahmen des bereits eingereichten Vorhabens Wachstumskern geplant ist. Dort ist u.a. ein stark synthesechemisch orientiertes Unternehmen vertreten, das sehr flexibel arbeitet und verschiedene Reaktorgrößen betreibt und damit sehr gut zur endgültigen Etablierung eines großtechnischen Verfahrens in der Lage sein sollte.

2.5. Während des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Im Bereich kleintechnische Syntheseentwicklungen für die homogene Polysaccharidchemie gab es im Projektzeitraum keine Veröffentlichungen. Neue Veröffentlichungen zu Grundlagenuntersuchungen sind im Bericht der Uni Jena genannt.

2.6. Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Tosylierung in ionischen Flüssigkeiten (AP 3.3.1.6) wurden in der Fachpresse veröffentlicht:

Studies on the tosylation of cellulose in mixtures of ionic liquids and a co-solvent,
Martin Gericke, Jens Schaller, Tim Liebert, Pedro Fardim, Frank Meister, Thomas Heinze
Carbohydrate Polymers
Vol. 89, Issue 2, 20 June 2012, Pages 526–536